

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

TIAGO GOMES DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MODIFICADOS COM Sn  
SUPPORTADO EM MATERIAIS À BASE DE SÍLICA, DO TIPO MAGADIÍTA, PARA  
CONVERSÃO DE BIOMASSA EM POTENCIAIS PRODUTOS QUÍMICOS DE  
INTERESSE INDUSTRIAL**

Maceió - AL

2020

TIAGO GOMES DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MODIFICADOS COM Sn  
SUPPORTADO EM MATERIAIS À BASE DE SÍLICA, DO TIPO MAGADIÍTA, PARA  
CONVERSÃO DE BIOMASSA EM POTENCIAIS PRODUTOS QUÍMICOS DE  
INTERESSE INDUSTRIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química na área de Química Inorgânica e subárea de concentração Catálise Heterogênea com linhas de pesquisa em catálise molecular e de superfície.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni M. P. Meneghetti

Coorientador: Prof. Dr. Antonio O. S. da Silva

Maceió - AL

2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237d Santos, Tiago Gomes dos.

Desenvolvimento de catalisadores modificados com Sn suportado em materiais à base de sílica, do tipo magadiíta, para conversão de biomassa em potenciais produtos químicos de interesse industrial / Tiago Gomes dos Santos. – 2020.

128 f. : il., graf., tabs. color.

Orientadora: Simoni M. P. Meneghetti.

Co-orientador: Antonio O. S. da Silva.

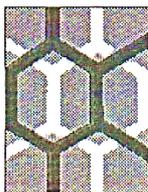
Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 108-119.

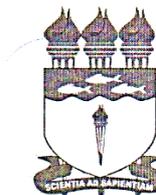
Apêndices: f. 121-128.

1. Síntese hidrotérmica. 2. Biomassa. 3. Catálise. 4. Silicatos. 5. Compostos de estanho. I. Título.

CDU:544.47:544.344



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA



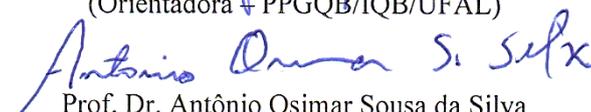
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

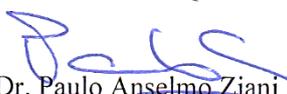
## FOLHA DE APROVAÇÃO

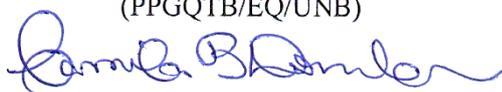
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **TIAGO GOMES DOS SANTOS** intitulada: *“Desenvolvimento de catalisadores modificados com Sn suportado em materiais à base de sílica, do tipo magadiíta, para conversão de biomassa em potenciais produtos químicos de interesse industrial”*, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 3 de fevereiro de 2020, às 9h30, na sala de aulas da Pós-Graduação do IQB/UFAL.

### Comissão Examinadora:

  
Prof. Dra. Simoni Margareti Pientz Meneghetti  
(Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva  
(Coorientador – PPGEQ/CTEC/UFAL)

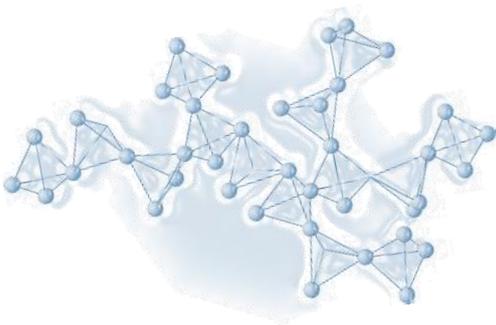
  
Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
(PPGQTB/EQ/UNB)

  
Prof. Dra. Camila Barga Dornelas  
(PPGCF/CF/UFAL)

  
Prof. Dra. Janaina Heberle Bortoluzzi  
(PPGQB/IQB/UFAL)

## **DEDICATÓRIA**

**Como brasileiro e como pesquisador, não me curvaria diante de nenhuma autoridade política, mas me curvaria diante de todos os “professores”. São eles os protagonistas insubstituíveis de um país que espelha o desenvolvimento (em sua estrita definição etimológica). A eles dedico humildemente este trabalho, porque acredito que somente a educação pode mudar a atual conjuntura sócio-política que se enquadra o Brasil.**



## **AGRADECIMENTOS**

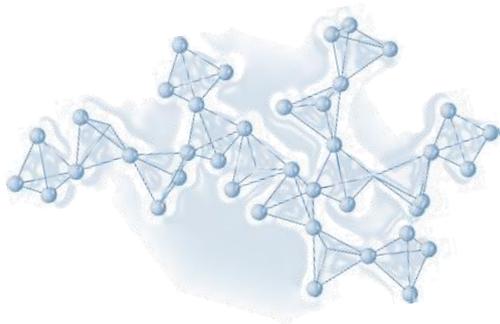
A princípio à vontade de Deus, que me mostra sempre o melhor caminho. Às pessoas que muito contribuíram para a minha formação e acreditaram em mim, apesar dos meus erros: Cícera Gomes, pelo amor incondicional; André, Erasmo, Marquinhos, Laura, Fernanda e Geovânia, por estarem ao meu lado; às pessoas que perdi por ainda não estar preparado para elas ou por imaturidade de ser permanente, mas que com elas aprendi o real significado de alguns sentimentos.

Em especial aos meus orientadores, Profa. Dra. Simoni Meneghetti e Prof. Dr. Antonio Osimar pela paciência, propagação de conhecimentos e ensinamentos para à vida.

Ao GCaR, LSCat e aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da UFAL, pela contribuição em meu processo de formação. Principalmente, aos Professores Doutores Camila Dornelas (PPGCF/UFAL), Wander Botero (PPGQB/UFAL), Monique Angelo (PPGQB/UFAL), Janaína Bortoluzzi (PPGQB/UFAL) e Paulo Suarez (PPGQTB/UNB), que colaboraram neste trabalho com suas ideias. À Anderson (secretário do PPGQB/UFAL), por sua competência e ser sempre gentil.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida. Aos órgãos de incentivo à pesquisa no Brasil, CNPq, FAPEAL, FINEP, MCTI.

À Oséas (PPGQ/UFBA), por sua amizade e disponibilidade das análises de microscopia eletrônica de varredura.



**Este trabalho é o meu pacto com a ciência!**

**Tudo o que está contido aqui é a minha experiência e a minha distração.**

**Ideias, às vezes loucas. Ideias, que em noites claras nem percebo o raiar do dia, surgem e faço existirem.**

**DOS SANTOS, Tiago Gomes**

DOS SANTOS, Tiago Gomes. **Desenvolvimento de catalisadores modificados com Sn suportado em materiais à base de sílica, do tipo magadiíta, para conversão de biomassa em potenciais produtos químicos de interesse industrial.** Exame de Defesa de Tese, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia – PPGQB/UFAL, 2020.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Coorientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

---

## RESUMO

As magadiítas constituem uma classe importante de silicatos lamelares, nas quais as cargas negativas podem ser compensadas por  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  localizadas nos espaços interlamelares, resultando em aglomerados esféricos. A introdução de espécies catiônicas no espaçamento interlamelar ou nas camadas de silicato desempenha um papel importante na modulação das propriedades desses materiais. Neste trabalho, os estanossilicatos foram sintetizados hidrotermicamente através da substituição isomórfica de Si por Sn na estrutura da magadiíta usando duas fontes diferentes de Sn ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) para investigar a influência da natureza do precursor sobre as características do material final, assim como, analisar a estrutura-atividade nas reações de conversão da D-frutose. Amostras sintetizadas com diferentes proporções molares Sn/Si foram caracterizadas por várias técnicas, e independentemente da fonte Sn utilizada, os resultados confirmaram a presença de espécies tetraédricas  $\text{SnO}_4$  nas lamelas dos S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, gerando materiais altamente cristalinos que exibiram acidez de Lewis fraca a moderada, estáveis a 300 °C e hidrofobicidade. Além disso, é importante destacar que é trivial o uso do  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como fonte de estanho na síntese de materiais à base de sílica, e para o nosso conhecimento, este estudo é o primeiro a usar o precursor  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  como uma fonte de Sn promissora e barata na síntese de magadiítas, liderando materiais com alta cristalinidade, mas com diferenças morfológicas do tipo couve-flor. Com relação ao estudo catalítico desses materiais, apresentaram capacidade de converter a D-frutose em meio aquoso com alta atividade e seletividade produzindo um espectro de diferentes produtos de importância industrial, inclusive a formação de 5-HMF e ácido láctico, que estão entre as 12 moléculas mais promissoras derivadas de açúcares. Especificamente, os sistemas catalíticos alcançaram uma conversão de até 89 % em 6 h e rendimento de  $\leq 70$  % em 2 h de reação a 150 °C. No geral, os catalisadores com Sn se mostraram preferidos para as reações de fragmentação retro-aldólica, principalmente a piruvaldeído e ácido láctico, alcançando seletividade máxima de 38 e 27 % a 150 °C, respectivamente. No entanto, observou-se um decaimento na formação de compostos carbonílicos pela via retro-aldólica com o aumento da razão Sn/Si, o que fez seguir vias alternativas de reação. Contudo, os dados apresentados neste estudo comprovaram que a catálise heterogênea pode desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento de processos verdes, com menores gastos energéticos e gerando seletivamente produtos de alto valor agregado a partir de derivados da biomassa. Ao mesmo tempo, podem fortalecer e ampliar o uso de fontes renováveis para obtenção de insumos químicos e de energia, visando consolidar um segmento industrial sustentável.

**PALAVRAS-CHAVE:** Conversão de Biomassa, Síntese Hidrotérmica, Catálise Ácida, Estanossilicatos.

DOS SANTOS, Tiago Gomes. **Development of modified catalysts with Sn supported in silica-based materials of the magadiite type for biomass conversion into potential chemicals of industrial interest.** Thesis Defense Exam, Graduate Program in Chemistry and Biotechnology – PPGQB/UFAL, 2020.

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

---

## ABSTRACT

Magadiites constitute an important class of lamellar silicates, in which the negative charges can be compensated by either  $\text{Na}^+$  or  $\text{H}^+$  located in the interlayer spaces, resulting in a cluster of spheres. The introduction of cations in the interlamellar spacing or in silicate layers plays an important role in modulating the material properties. In this work, stannosilicates were hydrothermally synthesized via the isomorphic substitution of Si by Sn in the structure of magadiite using two different sources of Sn ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  or  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) to investigate the influence of the nature of the precursor on the characteristics of the final material, which can be promised in the catalysis are. Samples synthesized with various Sn/Si molar ratios were characterized by several techniques, and regardless of the Sn source used, the results confirm the presence of tetrahedral  $\text{SnO}_4$  species on Sn-magadiite lamellae, giving highly crystalline materials that exhibit weak to moderate acidity. It is important to highlight that usually  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  is used as a source of tin, and to our knowledge, this study is the first to use the precursor  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  as a promising and cheap Sn source for the synthesis of this type of stannosilicate, leading to materials with high crystallinity but slight morphological differences due to the formation of cauliflower structures on the lamellae. Regarding the catalytic study of these materials, they presented the ability to convert D-fructose into aqueous medium with high activity and selectivity producing a spectrum of different products of industrial importance, including the formation of 5-HMF and lactic acid that are among the 12 most promising molecules derived from sugars. Specifically, catalytic systems achieved a conversion of up to 89 % at 6 h and yield of  $\leq 70$  % in 2 h reaction to 150 °C. In general, catalysts with Sn were preferred for retro-aldolic fragmentation reactions, especially pyruvaldehyde and lactic acid reaching maximum selectivity of 38 and 27 % to 150 °C, respectively. However, a decay was observed in the formation of carbonyl compounds by the retro-aldolic route due to the increase in the Sn/Si ratio, which followed alternative reaction pathways. However, the data presented in this study showed that heterogeneous catalysis can play a fundamental role in the development of green processes, with lower energy expenditures and selectively generating high value-added products derived from biomass. At the same time, they can strengthen and expand the use of renewable sources to obtain chemical and energy inputs, aiming to consolidate a sustainable industrial segment.

**KEY WORDS:** Biomass Conversion, Hydrothermal Synthesis, Acid Catalysis, Tin-Silicate.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de artigos publicados no banco de dados da ScienceDirect, de 1996 – 2020. ....	22
Figura 2 - Esquema cronológico resumido dos principais acontecimentos sobre o surgimento da catálise no mundo e no Brasil. ....	26
Figura 3 - Diferentes estruturas dos silicatos formadas com os tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ : (a) ortossilicato, (b) dissilicato, (c) cíclico com anéis de seis membros, (d) cíclico com anéis de doze membros, (e) cadeia única, (f) cadeia dupla, (g) folha. Os tracejados em (e), (f) e (g) indicam as unidades de repetição. ....	28
Figura 4 - Modelos hipotéticos da estrutura da magadiíta propostos por (a) Schwieger, Heidemann e Bergk (1985); (b) Brandt, Schwieger e Bergk (1988). ....	31
Figura 5 - Modelos hipotéticos da estrutura da magadiíta propostos por (a) Pinnavaia, Johnson e Lipsicas (1986); (b) Garcés et al. (1988). ....	32
Figura 6 - Modelo hipotético da estrutura da magadiíta proposto por Almond, Harris e Franklin (1997). ....	33
Figura 7 - Estruturas propostas para espécies de Sn suportadas no âmbito da sílica, (a) Sn(II) e (b) Sn(IV). ....	34
Figura 8 – Esquema simplificado da matriz lignocelulósica e os caminhos de reação da transformação da D-frutose para moléculas de plataforma em água. ....	37
Figura 9 – Possíveis formas tautoméricas da D-frutose em água. ....	39
Figura 10 – Mecanismo da Transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein da D-frutose à D-glicose em água. ....	41
Figura 11 – Mecanismo de abertura do anel da $\alpha/\beta$ -D-frutofuranose sob catalisador ácido de Lewis. ....	42
Figura 12 – Mecanismos de desidratação da $\alpha/\beta$ -D-frutofuranose à 5-HMF: (M1) via hidrólise ácida e (M2) via catalítica na presença de água. ....	43
Figura 13 – Mecanismos propostos para a conversão do PA hidratado/hemiacetal em ácido láctico/alquil lactato sobre o sítio de Sn(IV): a) ligação bidentada no centro de Sn; b) mecanismo em duas etapas com participação do grupo OH no sítio aberto. ....	44
Figura 14 - Esquema geral do procedimento para a obtenção da Sn-Magadiíta: (I) e (II) reagentes utilizados na síntese, (III) representação tetraédrica da estrutura da Sn-Magadiíta, onde, no centro de cada tetraedro contém um átomo de Sn ou Si ligado a quatro oxigênios e na distância interlamelar um excesso de cargas negativas, contrabalanceadas por espécies catiônicas. ....	49

- Figura 15 - Difractogramas de raios X das amostras de Na-Mag obtidos em diferentes tempos: (a) sintetizadas a 150 °C e (b) gráfico da cristalinidade em função do tempo.... 57**
- Figura 16 - Difractogramas de raios X das amostras de Na-Mag obtidos em diferentes tempos e sintetizadas a 170 °C, \*Keniaita..... 58**
- Figura 17 - Difractogramas de raios X das amostras de Sn-Magadiíta, com diferentes razões Sn/Si 0,003 – 0,007 – 0,015 e sintetizadas a 150 °C por 72 h: (a) amostras sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>; (b) amostras sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O..... 59**
- Figura 18 – Imagens das micrografias por MEV dos catalisadores: Na-Mag; S(x)Sn-Mag, amostras sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> em diferentes razões Sn/Si; C(x)Sn-Mag, amostras sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O em diferentes razões Sn/Si..... 62**
- Figura 19 – Imagens das micrografias por MET dos catalisadores: (a) e (b) S(1,2)Sn-Mag, amostras sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>; (c) e (d) C(2,9)Sn-Mag, amostras sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O..... 63**
- Figura 20 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição de tamanho de poros das amostras (a) Na-Mag e Sn-Magadiíta: amostras sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> nas razões Sn/Si de 0,003, 0,007 e 0,015 (b), (c) e (d), respectivamente; amostras sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O nas razões Sn/Si de 0,003, 0,007 e 0,015 (e), (f) e (g), respectivamente..... 65**
- Figura 21 - Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras de óxido de estanho puro, SnO<sub>2</sub>/Na-Mag, Na-Mag, Sn-MagTI, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag: (a) amostras sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> nas razões Sn/Si de 0,003, 0,007 e 0,015; (b) amostras sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O nas razões Sn/Si de 0,003, 0,007 e 0,015..... 67**
- Figura 22 – Esquemas relacionados ao tipo de síntese e a coordenação dos precursores de Sn na magadiíta; (a) estruturas propostas para espécies de Sn(IV) obtidas no âmbito da Sn-Magadiíta..... 68**
- Figura 23 - Espectros de IV-médio da Na-Mag e dos diferentes catalisadores S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag: (a) amostras sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>; (b) amostras sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; (c) ampliação na região da impressão digital exibindo bandas correspondentes a ligação Sn-O-Si e diferentes formações de blocos com anéis de cinco membros presentes em zeólitas e silicatos em folha. .... 69**
- Figura 24 - Espectros Raman das amostras de Na-Mag e das diferentes amostras com os precursores de Sn: (a) sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>; (b) sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; (c) estrutura rutilo tetragonal; (d) operações de simetria do grupo de pontos C<sub>2h</sub> da estrutura em zigzag O-Sn-O-Si no plano (zy). .... 72**
- Figura 25 – Representação esquemática dos deslocamentos atômicos identificados nos espectros Raman das amostras com os diferentes precursores de Sn: (a) modos ativos no Raman; (b) modos ativos no (IV). .... 73**
- Figura 26 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis (200-800 nm): (a) Na-Mag e S(x)Sn-Mag com diferentes proporções Sn/Si obtidas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>; (b) Na-Mag e C(x)Sn-Mag com diferentes proporções Sn/Si obtidas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. .... 74**

Figura 27 – Esquema do desdobramento dos orbitais 4d para os sistemas Sn <sup>4+</sup> , com grupo de pontos D <sub>4h</sub> , dos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag: (a) sistema simétrico e degenerado; (b) sistema de simetria inferior, não degenerado. ....	75
Figura 28 – Energias de band gap (E <sub>bg</sub> ) calculadas pela relação de Tauc dos materiais (a) Na-Mag, S(0,6)Sn-Mag e S(2,6)Sn-Mag; (b) Na-Mag, C(0,6)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag. ..	76
Figura 29 – Gráfico das perdas percentuais de massa e curvas TG/DTG, ATD das amostras de magadiútas sintetizadas: (a) curvas TG/DTG da Na-Mag e das amostras formadas com estanato de sódio nas diferentes razões Sn/Si; (b) curvas TG/DTG da Na-Mag e das amostras formadas com cloreto de Sn(IV) pentahidratado nas diferentes razões Sn/Si; (c) curvas ATD da Na-Mag e das amostras formadas com estanato de sódio nas diferentes razões Sn/Si; (d) curvas ATD da Na-Mag e das amostras formadas com cloreto de Sn(IV) pentahidratado nas diferentes razões Sn/Si. ....	78
Figura 30 – Processo de condensação secundária da formação do grupo silanol a siloxano. ....	79
Figura 31 – DRX a temperatura variável (30–700 °C) de magadiútas modificadas com Sn. ....	80
Figura 32 – Perfis de TPD-NH <sub>3</sub> e valores de força ácida: (a) Na-Mag, Sn-MagTI e amostras sintetizadas com Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> em diferentes razões Sn/Si; (b) Na-Mag, Sn-MagTI e amostras sintetizadas com SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O em diferentes razões Sn/Si. ....	81
Figura 33 – Atividade térmica e catalítica da D-frutose em água a 150 °C: (a) conversão das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> em diferentes razões Sn/Si; (b) conversão das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O em diferentes razões Sn/Si; (c) e (d) rendimento total em função do tempo das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> e SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, respectivamente, em diferentes razões Sn/Si. ....	83
Figura 34 – Proposta esquemática da ativação do grupo COH da D-frutose sob o caráter ácido de Lewis em centros de Sn tetraédrico. ....	85
Figura 35 – Rendimento molar da D-glicose em função do tempo das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e com catalisadores modificados com (a) Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> e (b) SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O em diferentes razões Sn/Si a 150 °C; (c) esquema simplificado do mecanismo de Transformação LBAE. ....	86
Figura 36 – Rendimento molar do 5-HMF em função do tempo das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e com catalisadores modificados com (a) Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> e (b) SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O em diferentes razões Sn/Si a 150 °C; (c) esquema simplificado do mecanismo de desidratação. ....	88
Figura 37 – Misturas obtidas das reações de conversão da D-frutose em água (a) antes e (b) depois do processo a 150 °C seguidas visualmente pela mudança de intensidade na coloração, nas quais presume-se o aumento na formação de compostos de baixa solubilidade com o aumento do tempo de reação. ....	88

**Figura 38 – Rendimento em função do tempo (a) e (b) do D-gliceraldeído (GLA), (c) e (d) do piruvaldeído (PA), (e) e (f) do D-ácido láctico (AL), (g) e (h) da hidroxiacetona (HA), das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e com catalisadores modificados com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões Sn/Si a 150 °C, respectivamente; (i) esquema simplificado do mecanismo de fragmentação retro-aldólica da D-frutose em GLA, PA e AL; (j) esquema simplificado do mecanismo de fragmentação retro-aldólica da D-frutose em HA. .... 90**

**Figura 39 – Rendimento em função do tempo (a) e (b) do ácido acético (AA), (c) e (d) do ácido fórmico (AF), das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e com catalisadores modificados com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões Sn/Si a 150 °C, respectivamente; (e) esquema simplificado do mecanismo de fragmentação retro-aldólica da D-frutose em AA e AF. .... 93**

**Figura 40 – Gráficos de seletividade em função dos produtos solúveis identificados na conversão da D-frutose em água a 150 °C, reações S/Cat e catalisada com Na-Mag. .... 94**

**Figura 41 – Gráficos de seletividade em função dos produtos solúveis identificados na conversão da D-frutose em água a 150 °C: reações catalisadas com S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, em diferentes razões Sn/Si. .... 96**

**Figura 42 – Atividade térmica e catalítica da D-frutose em água a 130, 150 e 170 °C: (a) conversão das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  em diferentes razões Sn/Si; (b) conversão das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões Sn/Si. .... 98**

**Figura 43 – Gráficos comparativos da via reacional sobre os produtos solúveis identificados em função da temperatura na conversão da D-frutose em água: reações S/Cat, catalisada com Na-Mag e (a) mudança de intensidade na coloração com o aumento da temperatura. .... 99**

**Figura 44 – Gráficos comparativos da via reacional sobre os produtos solúveis identificados em função da temperatura na conversão da D-frutose em água: reações catalisadas com S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag em diferentes razões Sn/Si. .... 99**

**Figura A1 – Materiais sintetizados com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  a 150 °C por 72h, em diferentes razões Sn/Si: (a) 0,003; (b) 0,007 e (c) 0,015. Materiais sintetizados com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a 150 °C por 72h, em diferentes razões Sn/Si: (d) 0,003; (e) 0,007 e (f) 0,015.....122**

**Figura C1 – Curvas de calibração (gráficos de área em função da concentração) dos padrões usados para identificação dos produtos obtidos nas reações de conversão da D-frutose.....124**

**Figura C2 – Cromatogramas obtidos por CLAE das reações de conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a (a) 130 °C, (b) 150 °C e (c) 170 °C.....125**

**Figura D1 – Gráficos de seletividade em função dos produtos solúveis identificados na conversão da D-frutose em água a 130, 150 e 170 °C, reações S/Cat e catalisada com Na-Mag, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag em diferentes razões Sn/Si.....129**

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espaçamento basal ( $\beta_{d001}$ ), cristalinidade (C) e percentual atômico das quantidades de Sn determinada por ICP OES dos S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag nas diferentes razões Sn/Si. ....	60
Tabela 2 - Resultados das análises das isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> dos materiais estudados. ....	66
Tabela B1 - Absorções das bandas observadas no FTIR das amostras Na-Mag, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag nas diferentes razões Sn/Si, levando em consideração as operações de simetria do grupo de pontos C <sub>2h</sub> ao qual a magadiíta pertence e ao grupo de pontos $D_{4h}^{14}$ da fase mais estável rutilo tetragonal.....	123
Tabela B2 - Sinais observadas no Raman das amostras Na-Mag, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag nas diferentes razões Sn/Si, levando em consideração as operações de simetria do grupo de pontos C <sub>2h</sub> .....	123
Tabela C1 – Dados obtidos da equação da reta $y = a+bx$ de cada padrão usado para construção das curvas de calibração em diferentes concentrações.....	124
Tabela D1 – Produtos solúveis identificados na conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a 150 °C (Rendimento (%)) .....	126
Tabela D2 – Produtos solúveis identificados na conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a 150 °C (Seletividade (%)) .....	127
Tabela D3 – Produtos solúveis identificados na conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a 130, 150 e 170 °C, em 4h de reação (Rendimento (%)) .....	128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ASTM</b>	<b>Sociedade Americana de Testes e Materiais (traduzido do inglês)</b>
<b>ATD</b>	<b>Análise térmica diferencial</b>
<b>BET</b>	<b>Método Brunauer, Emmett e Teller</b>
<b>BJH</b>	<b>Método Barret, Joyner e Halenda</b>
<b>CBS</b>	<b>Compostos de baixa solubilidade</b>
<b>CLAE</b>	<b>Cromatografia líquida de alta eficiência</b>
<b>DRX</b>	<b>Difração de raios X</b>
<b>dTG</b>	<b>Termogravimetria derivada</b>
<b>FER</b>	<b>Ferrierita</b>
<b>FTIR</b>	<b>Espectroscopia vibracional na região médio do infravermelho por transformada de Fourier</b>
<b>GCaR</b>	<b>Grupo de pesquisa em catálise e reatividade química</b>
<b>ICP OES</b>	<b>Espectroscopia ótica de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo</b>
<b>IEA</b>	<b>Agência Internacional de Energia (traduzido do inglês)</b>
<b>IUPAC</b>	<b>União Internacional de Química Pura e Aplicada (traduzido do inglês)</b>
<b>IV</b>	<b>Infravermelho</b>
<b>IZA</b>	<b>Associação Internacional de Zeólitas (traduzido do inglês)</b>
<b>LBAE</b>	<b>Transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein</b>
<b>MET</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão</b>
<b>MEV</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b>
<b>MPV</b>	<b>Meerwein-Ponndorf-Verley</b>
<b>MWW</b>	<b>Correspondente a zeólita MCM-22</b>
<b>RMN</b>	<b>Ressonância magnética nuclear</b>
<b>SAMP3</b>	<b>Sistema analítico multiuso de equipamentos</b>
<b>TCD</b>	<b>Detector de condutividade térmica</b>
<b>TFD</b>	<b>Teoria do Funcional de Densidade</b>
<b>TG</b>	<b>Termogravimetria</b>
<b>TPD-NH<sub>3</sub></b>	<b>Dessorção à temperatura programada de amônia</b>
<b>TPR-H<sub>2</sub></b>	<b>Redução à temperatura programada de hidrogênio</b>
<b>UV-Vis</b>	<b>Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e do visível</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS

(IV)	Modo ativo no infravermelho
(R)	Modo ativo Raman
(S)	Modo silencioso
C	Cristalinidade
$\Delta$	Aquecimento
$\Delta t$	Varição de desdobraimento de campo cristalino tetraédrico
AA	Ácido acético
AF	Ácido fórmico
AL	Ácido láctico
$a_s$	Área superficial específica dada em $m^2 g^{-1}$
$A_{TA}$	Área total da amostra no cálculo de cristalinidade
$A_{TP}$	Área total de uma amostra padrão no cálculo de cristalinidade
C	Conversão
C1	Posição do carbono
$C_1$	Quantidade de carbono
CoA	Coefficiente angular
CoL	Coefficiente linear
$D_p$	Diâmetro de poro dada em nm
$E_{bg}$	Energia de <i>band gap</i>
G	Glicose
GLA	Gliceraldeído
HA	Hidroxiacetona
PA	Pirualdeído
PLA	Ácido polilático
R	Rendimento
$R_p$	Rendimento de um produto P
S	Seletividade
$S_p$	Seletividade de um produto P
$\beta$	Espaçamento basal
TC	Transferência de carga
$t_{Ret}$	Tempo de retenção
$V_p$	Volume de poro dada em $cm^3 g^{-1}$
$\alpha$ -fur	$\alpha$ -D-frutofuranose
$\alpha$ -pir	$\alpha$ -D-frutopirranose
$\beta$ -fur	$\beta$ -D-frutofuranose
$\beta$ -pir	$\beta$ -D-frutopirranose
$\delta$	Modo de flexão
$\delta_s$	Deformação simétrica <i>bending</i>
$v_{as}$	Vibração de estiramento assimétrico
$v_s$	Vibração de estiramento simétrico

## CÓDIGOS DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste estudo, existem dois tipos distintos de catalisadores: catalisador de suporte e catalisadores contendo estanho como fase ativa, ambos obtidos por síntese hidrotérmica. Então, definiu-se uma forma codificada mais prática para se referir aos diferentes tipos de materiais, como apresentado a seguir:

- **Na-Mag** é a amostra de suporte, significa que é um silicato lamelar hidratado obtido na forma sódica, sem troca iônica e sem procedimento de calcinação.
- **S(0,6)Sn-Mag, S(1,2)Sn-Mag, S(2,6)Sn-Mag, C(0,6)Sn-Mag, C(1,5)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag** são os estanossilicatos, também obtidos sem troca iônica e sem procedimento de calcinação.

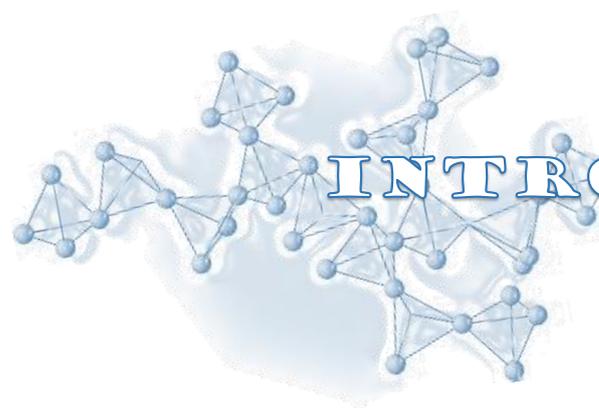
Onde:

- S e C indicam o uso do  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e do  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como precursores de Sn, respectivamente.
- (0,6), (1,2), (2,6), (1,5) e (2,9) representam o percentual atômico das quantidades de Sn determinada por ICP OES, bem como, a razão Sn/Si. Por exemplo, o número 0,6 representa a razão  $\text{Sn/Si} = 0,003$ ; 1,2 e 1,5 representam a razão  $\text{Sn/Si} = 0,007$  e os números 2,6 e 2,9 representam a razão  $\text{Sn/Si} = 0,015$ .
- Sn é o metal usado como fase ativa.
- Mag é o material à base de sílica usado como suporte.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>25</b>
2.1	Catálise heterogênea	25
2.2	Silicato em folha ou filossilicato: magadiíta	27
2.3	Frutose derivada da biomassa para moléculas de valor agregado	35
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>46</b>
3.1	Objetivo geral	46
3.2	Objetivos específicos	46
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>48</b>
4.1	Preparação dos catalisadores	48
4.1.1	Material usado na síntese	48
4.1.2	Síntese hidrotérmica da Na-Magadiíta (Na-Mag)	48
4.1.3	Síntese hidrotérmica da Sn-Magadiíta	48
4.1.4	Síntese da Sn-Magadiíta por troca iônica (Sn-MagTI)	50
4.1.5	Técnicas de caracterização	50
4.2	Testes catalíticos	53
4.2.1	Material usado no processo de conversão da D-(-)-frutose	53
4.2.2	Conversão da D-(-)-frutose em água	53
4.2.3	Identificação dos produtos obtidos da conversão por CLAE	54
4.2.4	Quantificação das reações de conversão da D-(-)-frutose	55
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>57</b>
5.1	Monitoramento da formação estrutural da Sn-Magadiíta	57
5.2	Determinação da estrutura molecular da Sn-Magadiíta e sua interação com o suporte	66

<b>5.3 Caraterísticas da Sn-Magadiíta: estabilidade térmica e acidez.....</b>	<b>77</b>
<b>5.4 Testes Catalíticos.....</b>	<b>82</b>
5.4.1 Conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a 150 °C.....	82
5.4.1.1 Transformação LBAE da D-frutose em D-glicose a 150 °C .....	86
5.4.1.2 Desidratação da D-frutose em 5-HMF a 150 °C.....	87
5.4.1.3 Fragmentação retro-aldólica da D-frutose a 150 °C .....	89
5.4.2 Estudo de seletividade das reações de conversão da D-frutose em água a 150 °C...	94
5.4.3 Influência da temperatura nas reações de conversão da D-frutose em água.....	97
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>103</b>
<b>7 PERSPECTIVAS.....</b>	<b>106</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>109</b>
<b>APÊNDICIES .....</b>	<b>122</b>
<b>APÊNDICE A: Difratomogramas .....</b>	<b>122</b>
<b>APÊNDICE B: Resultados de FTIR e Raman .....</b>	<b>123</b>
<b>APÊNDICE C: Curvas de calibração e cromatogramas .....</b>	<b>124</b>
<b>APÊNDICE D: Dados de conversão, rendimento e seletividade .....</b>	<b>126</b>



# INTRODUÇÃO

# 1 INTRODUÇÃO

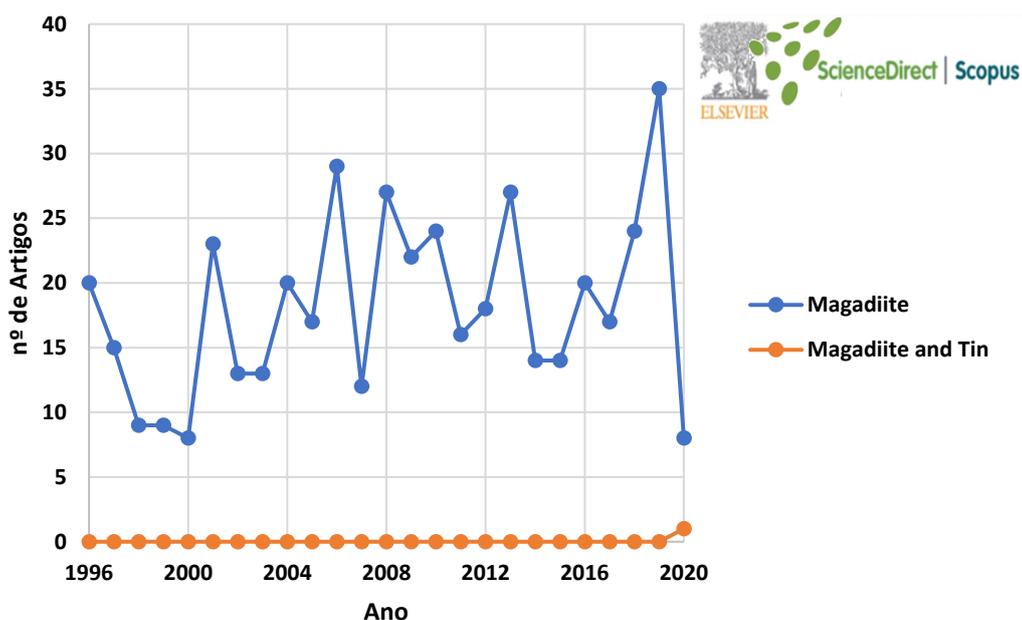
O desenvolvimento de fontes renováveis ou sustentáveis de energia é o desafio definidor do século XXI, na busca de processos e tecnologias para ajudar a reduzir a crise energética atual, que envolve questões relativas aos impactos ambientais, como evidenciado pela mudança climática global, emissões de poluentes nocivos oriundos de combustíveis fósseis, desmatamento e disposição inadequada de resíduos sólidos. Dentro deste cenário, desenvolver processos eficientes, especialmente catalisadores ativos e não-tóxicos para transformar a biomassa (MLIKI, TRABELSI, 2015; MOLINO, CHIANESE, MUSMARRA, 2016; BULLER, STRUNK, 2016) em produtos químicos com alto valor agregado e biocombustível (SHEN *et al.*, 2015; DOMINE, MARINAS, SHELDON, 2015) torna-se uma excelente fonte alternativa de energia e insumos químicos. Isso possibilita o desenvolvimento de uma indústria química sustentável, minimizando os impactos ambientais, podendo satisfazer as necessidades energéticas atuais e futuras.

Atualmente, no Brasil e, possivelmente no mundo, são claros os desafios para o fortalecimento e a ampliação do uso de fontes renováveis para obtenção de insumos químicos e de energia, visando consolidar um segmento industrial sustentável. Um aspecto interessante do cenário global a médio prazo, segundo o relatório de energia renovável da *International Energy Agency* (IEA), prevê um aumento de 26 % em 2020 em geração de energias renováveis, proporcionando uma referência importante para políticas públicas de desenvolvimento sustentável, indústria e mercado. Além disso, a catálise entra em um cenário ideal, do ponto de vista de uma economia voltada à valorização de fontes alternativas de energias (SHELDON, 2016). Pesquisas também mostraram que mais de 60 % dos 63 principais produtos e 90 % das 34 inovações de processos envolveram a catálise; o que ilustra o papel fundamental deste campo nas indústrias química, petroquímica, na geração de energia, na despoluição gasosa e aquática para preservar o meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais, onde cerca de 90 % dos processos químicos envolvem catalisadores em pelo menos um dos seus passos (FECHETE, WANG, VÉDRINE, 2012). Isto demonstra a grande importância de pesquisas voltadas para o desenvolvimento de potenciais catalisadores para a transformação da biomassa como fonte de energia e/ou insumos químicos de grande interesse industrial.

Deste modo, o uso de energia solar, geotérmica, eólica e outras fontes renováveis de energia, pode aliviar a escassez energética, mas a biomassa será a fonte de carbono mais importante, e talvez a única sustentável (HUBER, IBORRA, CORMA, 2006), e o uso de

catalisadores pode tornar os processos mais econômicos em termos de gastos de energia. Por conseguinte, uma porcentagem importante de patentes está focada na concepção de catalisadores heterogêneos ativos (FABA, DÍAZ, ORDÓÑEZ, 2015). Através disto, ao se fazer uma busca (17/09/2019) no banco de dados de patentes da *Derwent Innovations Index* com o termo *tin-silicate* no título e no intervalo de tempo de 1963 – 2018 foram encontrados 7 resultados, com o termo *magadiite* no título foram encontrados um número de 55 patentes. Ainda, ao se fazer a mesma busca com os termos *magadiite and tin* não se encontrou registros de depósitos de patentes. Na Figura 1, observou-se no banco de dados da *ScienceDirect* (08/01/2020), o número crescente de artigos publicados de 1996 – 2020 com o termo *magadiite* e quando adicionou o termo *tin* (ficando *magadiite and tin*) o número de publicação se reduziu para um.

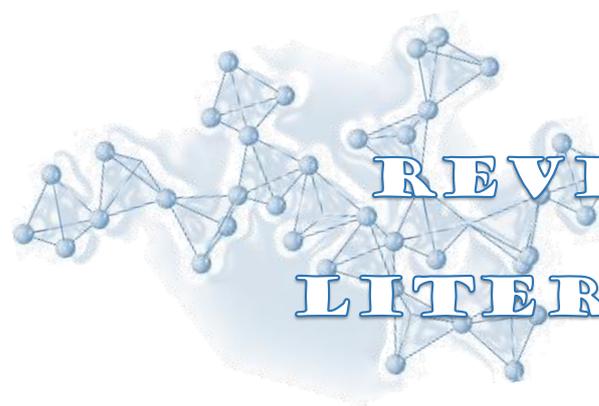
Figura 1 – Número de artigos publicados no banco de dados da ScienceDirect, de 1996 – 2020.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Assim, desenvolver catalisadores de sílica contendo Sn tornou-se um tema atrativo. Em particular, os estanossilicatos mostraram ser cataliticamente superiores para uma variedade de reações, especialmente aquelas envolvendo substratos derivados de biomassa, por exemplo, isomerização de glicose (MOLINER, ROMÁN-LESHKOV, DAVIS, 2010), redução de Meerwein-Ponndorf-Verley (BORONAT *et al.*, 2006), oxidação de Baeyer-Villiger (CORMA *et al.*, 2001), regioseletividade da abertura do anel epiclordinina (PARULKAR *et al.*, 2019; DESHPANDE *et al.*, 2019), deslocamento de 1,2-hidreto associado à isomerização de

gliceraldeído (ASSARY, CURTISS, 2011), fragmentação aldólica (TOLBORG *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2019). Dessa forma, este trabalho almeja representar uma importante contribuição em diversas áreas da ciência, especialmente a Catálise. Bem como, fundamenta-se pelas demandas crescentes por energia e recursos por parte da humanidade, para a produção sustentável de moléculas de plataforma com valor agregado e interesse industrial.



REVISÃO DA  
LITERATURA

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Catálise heterogênea

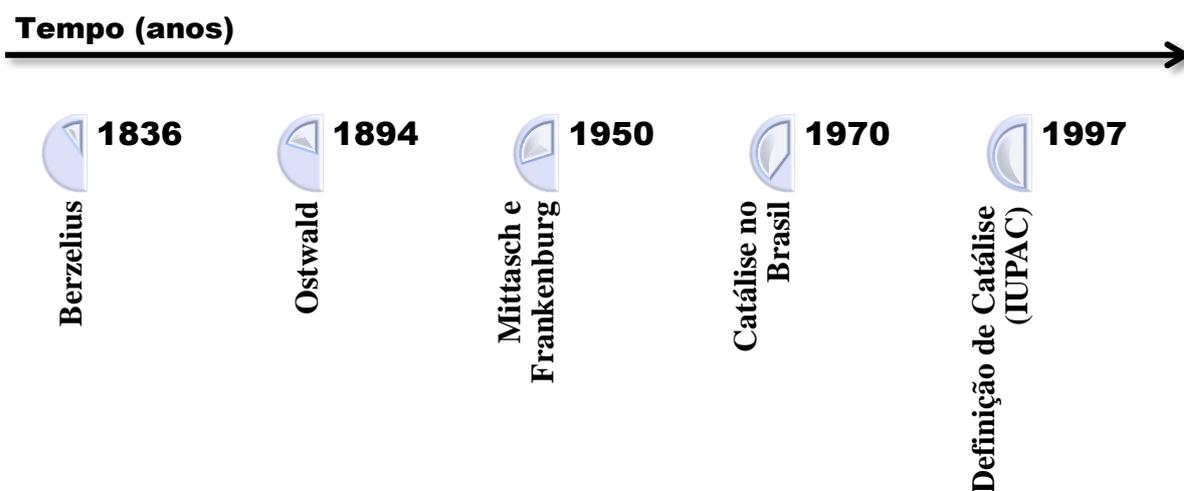
A catálise como subárea da química está se tornando razoavelmente bem compreendida em um nível conceitual, situando-se entre os campos promissores da pesquisa científica. Este sucesso está diretamente relacionado à solução tanto de problemas fundamentais que a humanidade enfrenta, ambientais, sociais e econômicos (BILGILI *et al.*, 2017), quanto à problemas mais complexos e estes incluem o desenvolvimento de novos processos e novos materiais para uma melhor eficiência dos reagentes no sistema reacional (PEREGO, VILLA, 1997; SHELDON, 2000), substâncias com propriedades pré-programadas (MAMAEVA, SAHLGREN, LINDÉN, 2013; WANG *et al.*, 2015) e introdução de novas fontes renováveis de energia (SHELDON, 2011; SANTOS *et al.*, 2015; ABDULLAH *et al.*, 2017).

Durante muitas décadas, o conceito de catálise se confundia com cinética química. Estudos desenvolvidos pelo químico sueco Berzelius (1836) definiu catálise como sendo um fenômeno (Figura 2). Esta definição foi refinada em 1894 por Ostwald, reconhecendo que o efeito de um catalisador na taxa de uma reação é de importância decisiva. Quase seis décadas depois, a catálise obteve uma extensa base empírica pelas experiências sistemáticas de Mittasch e Frankenburg (1950), pioneiros no estudo de catalisadores multicomponentes (catalisadores que contêm misturas de vários constituintes químicos em vez de um único elemento químico ou um composto químico único). No Brasil, as primeiras atividades de pesquisa em catálise ocorreram no início de 1970 por pesquisadores do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) e do Centro de Pesquisas da Petrobrás. Essas atividades, realizadas em São Paulo e no Rio de Janeiro, em nível acadêmico e industrial, estavam ligadas essencialmente à área de catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos. Do ponto de vista organizacional, a comunidade catalítica brasileira começou a estruturar-se durante os preparativos do VI Simpósio Ibero-Americano de Catálise, realizado no Rio de Janeiro, em 1978 (SCHMAL, CARDOSO, 2003). Esta trajetória, com mais de 40 anos de avanços progressivos da catálise, evidenciou sua crescente potencialidade em incontáveis benefícios para a sociedade no Brasil.

Atualmente, a catálise é definida como um processo químico que aumenta a taxa de reação (McNAUGHT, WILKINSON, 1997) e distingue-se em três formas básicas de processos catalíticos: homogênea, heterogênea e enzimática. A catálise heterogênea baseia-se em reações superficiais, em que os reagentes estão em fases distintas e que requer a adsorção de pelo menos

um dos reagentes na superfície do catalisador. Catalisadores típicos são do tipo *bulk*, suportados (impregnados e mistos-aglomerados) e *shell*. Estas classes correspondem a cerca de 74 % em volume do mercado de catalisadores e estão mais associadas à indústria de refino do petróleo, da petroquímica e da química fina (PEREGO, VILLA, 1997; FECHETE, WANG, VÉDRINE, 2012).

Figura 2 - Esquema cronológico resumido dos principais acontecimentos sobre o surgimento da catálise no mundo e no Brasil.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Muitos dos tipos de catalisadores heterogêneos (*bulk*, suportados e *shell*) têm sido extensivamente estudados e aplicados como adsorventes ou suportes catalíticos (PEREGO, VILLA, 1997; FECHETE, WANG, VÉDRINE, 2012). Destes, duas classes de materiais que se destacam são os sólidos inorgânicos microporosos (diâmetro de poros  $\leq 20$  Å) e mesoporosos (diâmetro de poros entre 20-500 Å). A utilidade deles é evidenciada em suas microestruturas, as quais permitem que moléculas tenham acesso às grandes superfícies e cavidades internas, realçando a atividade catalítica e adsortiva (ROTH, VARTULI, 2005). A principal classe dos materiais microporosos, é exemplificada pela grande família de aluminossilicatos cristalinos conhecida como zeólitas, em que os microporos são arranjos regulares de canais com tamanho uniforme (BAERLOCHER *et al.*, 2007; MASTERS, MASCHMEYER, 2011). Esforços consideráveis foram dedicados ao desenvolvimento de redes com diâmetro de poros dentro do intervalo de mesoporosidade, até que em 1992 cientistas da *Mobil Corporation* conseguiram chegar ao desenvolvimento de uma família de materiais mesoporosos designada de M41S (VARTULI *et al.*, 1994; BECK, VARTULI, 1996), descobrindo as características marcantes de um tipo de sílica peculiar e iniciando um novo campo de investigação.

Portanto, dentro deste raciocínio, ainda existem desafios no *design* de catalisadores, na criação e/ou otimização de processos, na síntese de diferentes estruturas porosas incorporadas com espécies metálicas, com boa interligação entre os poros para uma disseminação de sítios ativos na rede; aperfeiçoamento das técnicas de caracterização e possibilidade de relacionar a potencial atividade catalítica com as características físico-químicas.

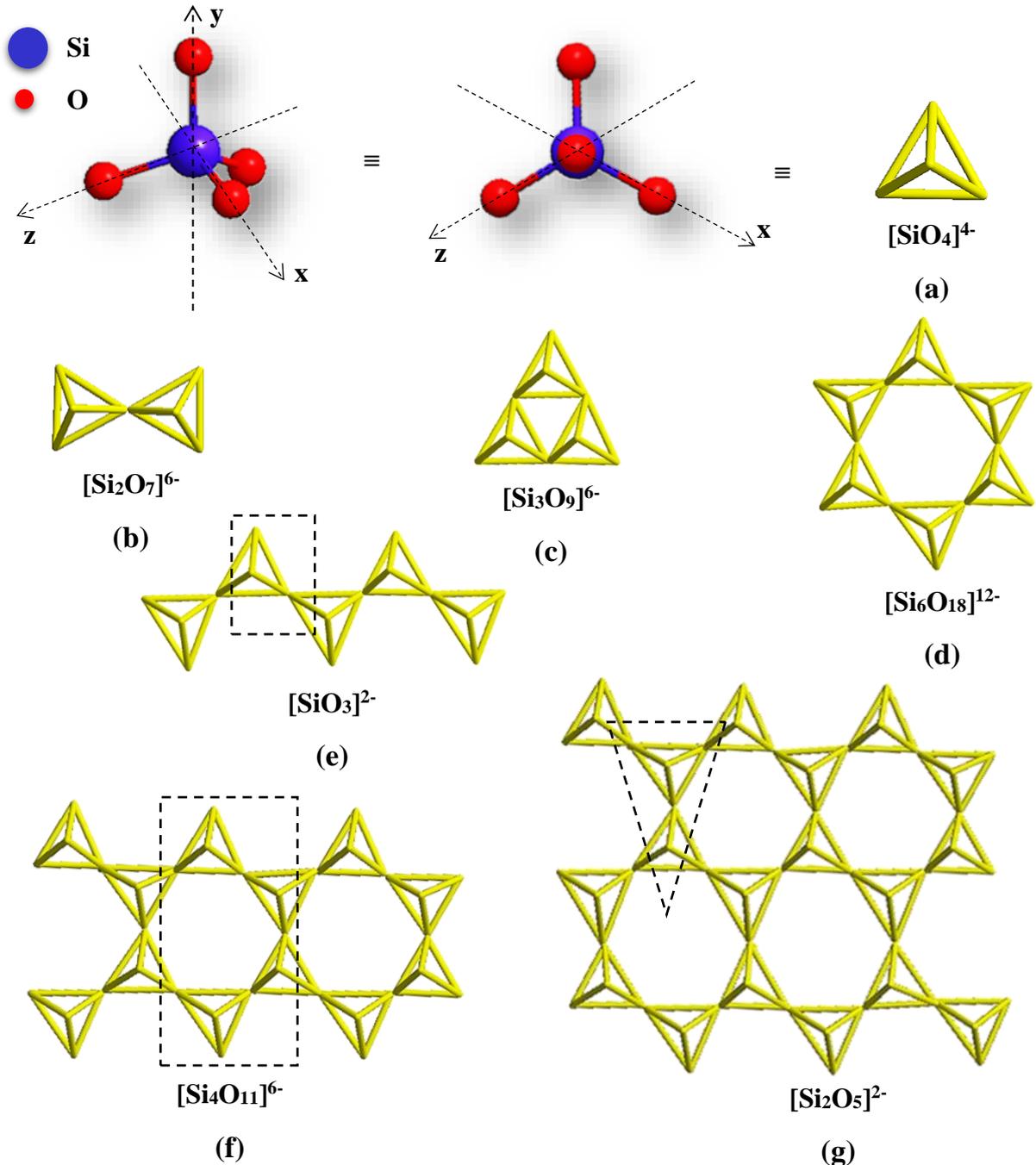
## 2.2 Silicato em folha ou filossilicato: magadiíta

Constituindo a classe de minerais de maior importância, os silicatos são compostos químicos que contêm silício, oxigênio e um ou mais íons metálicos. A unidade básica e extremamente estável de todos os silicatos é o íon  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  com configuração tetraédrica. Dependendo das condições durante a formação, podem ocorrer em várias formas geológicas e químicas. As unidades  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  podem se agrupar e formar estruturas mais complexas através de seus vértices. Dependendo do número de vértices, que estão conectados a outros tetraedros, diferentes estruturas podem ser formadas pelo compartilhamento de até quatro oxigênios da unidade básica, como segue (BRAGG, 1930; ZOLTAI, 1960):

- ortossilicatos (Figura 3 (a)), caracterizados por unidades de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ;
- pirossilicatos ou dissilicatos (Figura 3 (b)), caracterizados pelo compartilhamento de um oxigênio de cada unidade  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  para produzir o íon  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ;
- cíclicos, caracterizados pelo compartilhamento de dois oxigênios do  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  para produzir os anéis de seis membros  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  (Figura 3 (c)) e de doze membros  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  (Figura 3 (d));
- cadeias, cadeia única, caracterizado também pelo compartilhamento de dois oxigênios do  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  em cadeia aberta para produzir  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  (Figura 3 (e)), cadeia dupla tem algumas das unidades  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  compartilhando dois oxigênios enquanto outras compartilhando três oxigênios para produzir  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  (Figura 3 (f));

- folhas (Figura 3 (g)), caracterizadas pelo compartilhamento de três oxigênios do  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  para produzir  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ .

**Figura 3 - Diferentes estruturas dos silicatos formadas com os tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ :** (a) ortossilicato, (b) dissilicato, (c) cíclico com anéis de seis membros, (d) cíclico com anéis de doze membros, (e) cadeia única, (f) cadeia dupla, (g) folha. Os tracejados em (e), (f) e (g) indicam as unidades de repetição.

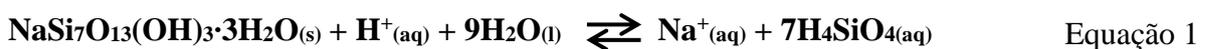


Fonte: adaptada de BRAGG (1930).

Dentre as várias classes de silicatos, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais (FONSECA, AIROLDI, 2003). Além disso, vale

destaque a imensa família de zeólitas lamelares; Díaz e Corma (2014) resumiram em uma tabela os materiais zeolíticos lamelares mais relevantes, desde estruturas 2D e 3D até estruturas pilarizadas ou esfoliadas. Dentre as quais, destacam-se três grupos principais relacionados com as topologias MWW, FER e NSI, considerando a nomenclatura IZA, os dois últimos também sendo estruturalmente relacionados com o CDO e estruturas CAS, respectivamente. Adicionalmente, esses catalisadores oferecem procedimentos sintéticos de fácil reprodutibilidade e ambientalmente aceitáveis, tornando-os catalisadores adequados, particularmente para reações que requerem condições ácidas (MOLINER, ROMÁN-LESHKOV, DAVIS, 2010; BORONAT *et al.*, 2006; CORMA *et al.*, 2001; PARULKAR *et al.*, 2019; DESHPANDE *et al.*, 2019; ASSARY, CURTISS, 2011; TOLBORG *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2019).

Com relação aos filossilicatos, a família dos silicatos de sódio hidratado, que é formada por magadiíta, keniaíta, kanemita, makatita e octossilicato ou ilerita, constitui uma classe definida de compostos com diferentes arranjos lamelares. A magadiíta é um material ainda com modelo cristalino indeterminado de fórmula geral ideal  $(\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2[\text{Si}_x\text{O}_{2x+2}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , onde  $x$  é igual a quatorze (PÁL-BORBÉLY, AUROUX, 1995). Naturalmente, foi descoberta em 1967 por Eugster, no Lago Magadi do Grande Vale do Rift (Quênia), com composição  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e reportando estrutura cristalina com espaçamento basal, medido pelo índice  $d_{001}$ , igual a 15,5 Å. Convenientemente, McCulloch (1952) já teria sintetizado hidrotermicamente um composto com sódio e sílica por cristalização de silicato de sódio em solução aquosa, de fórmula geral  $5\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  a 100 °C por quatro semanas, verificando a formação de possíveis formas lamelares. Em 1964, Iler sintetizou um polissilicato de sódio hidratado que timidamente afirmou ser uma zeólita cristalina peculiar, por não conter alumínio ou óxido metálico. Bricker (1969) calculou e determinou experimentalmente a constante de estabilidade que é definida pela Equação 2, adaptada de seu estudo, e a energia livre de Gibbs da magadiíta (Equação 3 e 4) encontrada no Lago Magadi a 25 °C e 1 atm, de acordo com a reação de formação da magadiíta em solução (Equação 1).



$$K_{\text{Magadiíta}} = \frac{a_{(\text{Na}^+)} \cdot a_{(\text{H}_4\text{SiO}_4)}^7}{a_{(\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O})} \cdot a_{(\text{H}^+)} \cdot a_{(\text{H}_2\text{O})}^9} = 10^{-14,3} \quad \text{Equação 2}$$

$$\Delta G_{\text{Reação}}^{\circ} = \Delta G_{\text{Na}^+}^{\circ} + 7\Delta G_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{\circ} - \Delta G_{\text{H}^+}^{\circ} - 9\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta G_{\text{Magadiíta}}^{\circ} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:  $\Delta G_{\text{Reação}}^{\circ}$  é a energia livre de Gibbs da reação e  $\Delta G_{\text{Magadiíta}}^{\circ}$  é a energia livre de Gibbs de formação da espécie.

$$\Delta G_{\text{Reação}}^{\circ} = -1,364 \log K_{\text{Magadiíta}} \quad \text{Equação 4}$$

$$\Delta G_{\text{Reação}}^{\circ} = 19,5 \text{ kcal}$$

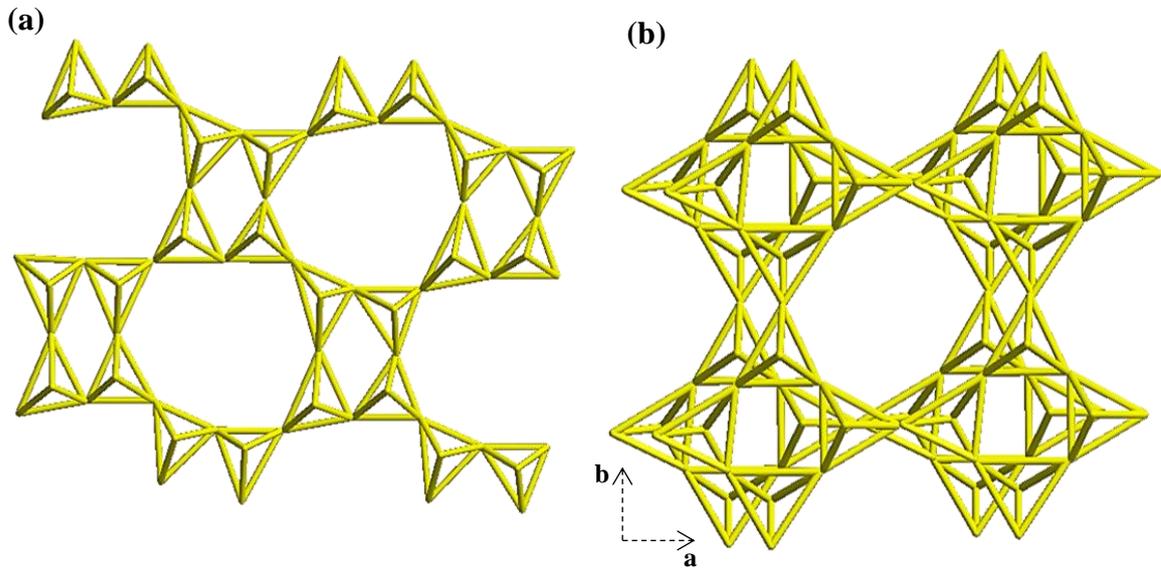
$$\Delta G_{\text{Magadiíta}}^{\circ} = -1.762,2 \text{ kcal}$$

Brindley (1969) afirmou que os íons de  $\text{Na}^+$  presentes no espaçamento interlamelar da magadiíta poderiam ser trocados e concluiu que tal material tem uma estrutura em camadas de silicato com cargas negativas com capacidade de hidratação reversível. Lagaly, Beneke e Weiss (1972) sintetizaram com sucesso a magadiíta em um sistema hidrotermal a 100 °C e a subsequente preparação de derivados orgânicos intercalados. Em 1975, ocorreu a primeira troca iônica em solução de etanol (10 %) com vários compostos de amônio quaternário (LAGALY, BENEKE, WEISS, 1975(a)) e solução de HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 24 h, resultando na H-Magadiíta (LAGALY, BENEKE, WEISS, 1975(b)).

Como já citado, a estrutura da magadiíta ainda não foi determinada, provavelmente, devido às restrições fornecidas por técnicas espectroscópicas de análise para materiais com estrutura bidimensional. Mesmo assim, relatam-se modelos hipotéticos deste silicato cristalino. Uma das primeiras estruturas completas da análise da magadiíta foi descrita por Schwieger, Heidemann e Bergk (1985), com base em uma correlação entre a relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  e as intensidades de sinais obtidos por ressonância magnética nuclear (RMN) do <sup>29</sup>Si (Figura 4 (a)). Schwieger, Heidemann e Bergk (1985) propuseram um modelo da magadiíta, construído a partir da condensação de três camadas de makatita. No entanto, a condensação de três unidades de makatita, que levou à formação de folhetos  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{26}]^{4n-}$  dispostos em tetraedros de quatro e oito anéis, conduziu a uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  menor do que o esperado e a uma distância basal teórica de 19,14 Å, muito alta em comparação com o valor experimental de 15,8 Å. Este modelo foi posteriormente usado por Brandt, Schwieger e Bergk (1988), que, para contornar problemas de distância interlamelares, minimizou o comprimento do tetraedro apontando para folha oposta, de acordo com os dados cristalográficos de Brindley (1969). A combinação de quatro

anéis tetraédricos é a base elementar do folheto no plano (a, b), formando um sistema de canais octogonais (Figura 4 (b)).

**Figura 4 - Modelos hipotéticos da estrutura da magadiíta propostos por (a) Schwieger, Heidemann e Bergk (1985); (b) Brandt, Schwieger e Bergk (1988).**



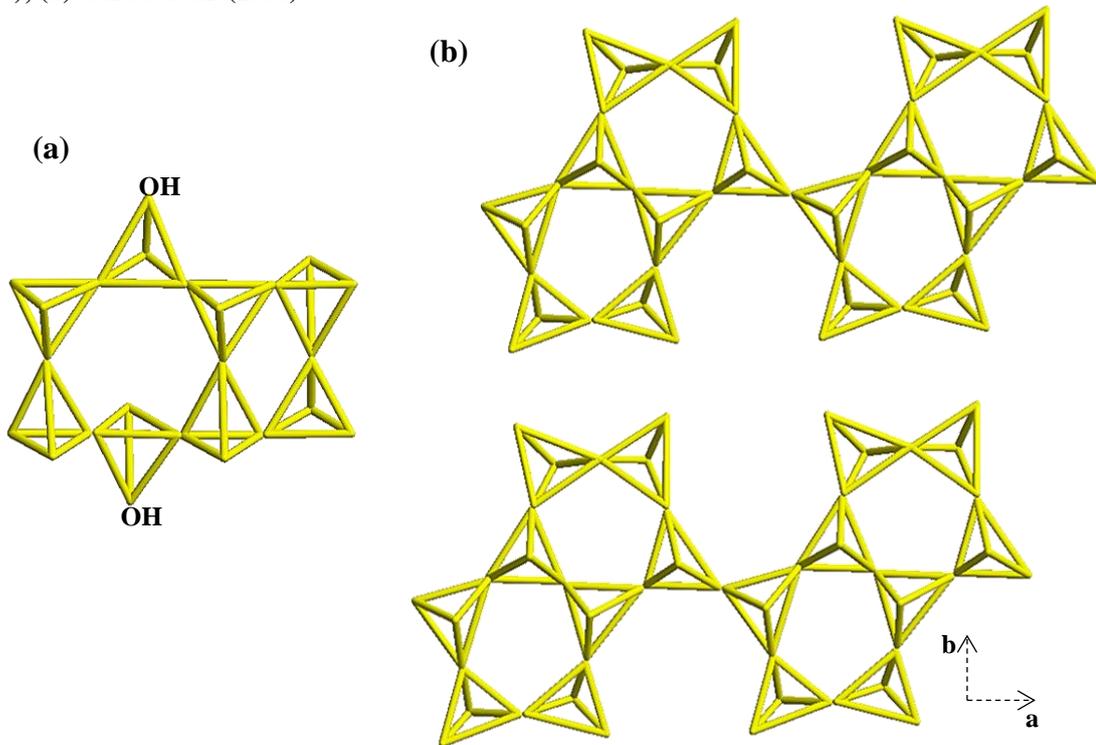
Fonte: adaptada de SCHWIEGER, HEIDEMANN, BERGK (1985) e BRANDT, SCHWIEGER, BERGK (1988)

A técnica de RMN de  $^{29}\text{Si}$  utilizada para estabelecer estruturas de zeólitas foi empregada por Pinnavaia, Johnson e Lipsicas (1986) para estudar amostras sintéticas de H-Magadiíta, Na-Magadiíta e kanemita. As medidas de RMN de  $^{29}\text{Si}$  com ângulo mágico levaram a uma relação  $Q^3/Q^4$  de 1/3 para magadiíta, o que lhes permitiram propor um modelo de folha consistindo de uma disposição de cinco planos de átomos de oxigênio (Figura 5 (a)). Este modelo está de acordo com as equidistâncias de empilhamento para Na-Magadiíta (11,5 Å) e a sua forma protônica (11,2 Å) na ausência de água, apresentadas em seus estudos. As folhas, portanto, consistem em cadeias duplas de tetraedros  $Q^4$  com tetraedros invertidos a 25 % para formar  $Q^3$ . No entanto, essa representação leva a expressar uma malha como  $\text{Na}_2\text{HSi}_{13}\text{O}_{27,5}$ , que não está de acordo com a fórmula da magadiíta desidratada ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ ) (EUGSTER, 1967).

Com base em análises químicas e estruturais entre zeólitas dos grupos mordenitas, pentasil e silicatos lamelares de sódio, Garcés *et al.* (1988) propuseram uma estrutura hipotética para a magadiíta a partir de dados obtidos por DRX, RMN e IV-médio. O espectro obtido pela última técnica, confirmou as vibrações assimétricas ( $\nu_{as}$ ) das bandas que vão de  $1237\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$  como características da estrutura da Na-Magadiíta, constituída hipoteticamente

em folhas com quatro anéis de cinco membros. Desta forma, foi proposto um modelo em que a magadiíta é monoclnica (Figura 5 (b)).

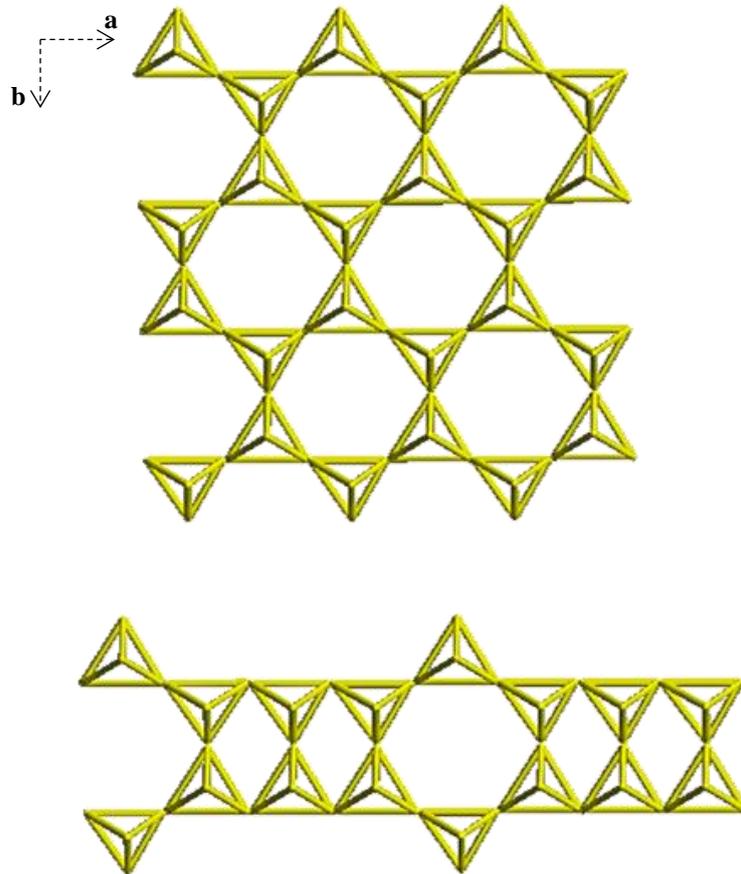
**Figura 5 - Modelos hipotéticos da estrutura da magadiíta propostos por (a) Pinnavaia, Johnson e Lipsicas (1986); (b) Garcés et al. (1988).**



Fonte: adaptada de PINNAVAIA, JOHNSON, LIPSICAS (1986) e GARCÉS *et al.* (1988).

O mais recente modelo da magadiíta (Figura 6), em oposição aos modelos construídos da condensação de camadas da makatita para as quais o meio alcalino favorece sua cristalização, é próximo do proposto por Pinnavaia, Johnson e Lipsicas (1986). No entanto, mesmo concordando com a relação  $Q^3/Q^4$  de 1/3, resultados obtidos por RMN, esse modelo não leva a uma equidistância de empilhamento de 15,5 Å para Na-Magadiíta em condições normais de temperatura e pressão. Além disso, não reproduz os três sinais  $Q^4$  de diferentes intensidades observadas por RMN, que indicam três ambientes bastante distintos dos átomos de silício da magadiíta, com fórmula  $NaHSi_2O_5 \cdot Si_5O_{10} \cdot 4,5H_2O$ . Mesmo assim, os autores concluíram que modelos similares não são bem sucedidos ao descrever as lamelas na magadiíta, pois os espectros de RMN são mais complexos, e ainda tal modelo parece ser mais plausível em termos geométricos (ALMOND, HARRIS, FRANKLIN, 1997).

Figura 6 - Modelo hipotético da estrutura da magadiíta proposto por Almond, Harris e Franklin (1997).

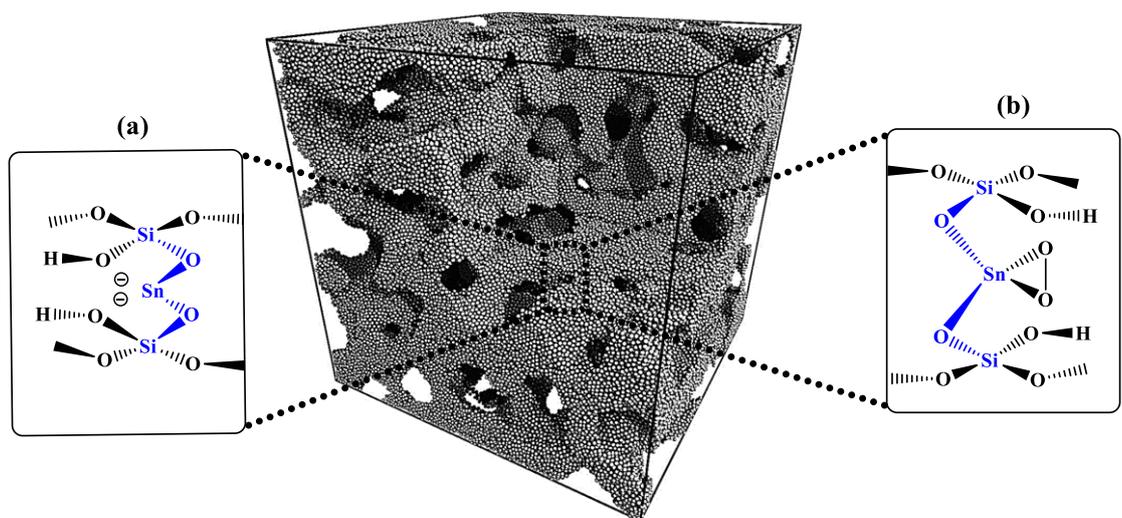


Fonte: adaptada de ALMOND, HARRIS, FRANKLIN (1997).

Com o desenvolvimento da catálise, não só se tornou eficaz o entendimento da química desses materiais em escala nanométrica, mas também o aprimoramento das novas tecnologias, permitindo um maior controle do tamanho dos cristais, morfologia, acidez, porosidade e fornecendo materiais atraentes com propriedades ajustáveis e homogêneas. Deste modo, percebe-se que até o momento houve um grande progresso no desenvolvimento e na obtenção da magadiíta com alto grau de cristalinidade e ainda há muito o que ser pesquisado deste silicato lamelar que vem atraindo à atenção dos centros de pesquisas em todo o mundo, tanto em modificações estruturais a fim de se conseguir um material com propriedades únicas e atrativas para a indústria, quanto na busca de novas aplicações. Além disso, estudos se intensificam na busca de sínteses com maiores rendimentos, diminuição do tempo de cristalização, economia de energia para diminuição das etapas do processo e modificações superficiais com espécies metálicas para geração de sítios ácidos (KO *et al.*, 1999; MOURA *et al.*, 2011; PIRES, OLIVEIRA JR., AIROLDI, 2012; CHEN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2017(b); SUPRONOWICZ *et al.*, 2012).

Quanto a modificações, foi citado que catalisadores à base de sílica são formados exclusivamente por tetraedros de silício  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e sua superfície apresenta grupos silanóis (Si-OH) e/ou silanatos ( $\text{Si-O}^-$ ), que deixam a superfície carregada negativamente e que são compensados por íons metálicos (WANG *et al.*, 2007). Assim, algumas características altamente positivas e de certo modo inéditas, como modificar a estrutura da magadiíta com espécies de Sn para conferir características únicas (por exemplo, acidez e hidrofobicidade) ao catalisador têm sido propostas (SUPRONOWICZ *et al.*, 2012). Além disso, existem algumas possibilidades de ligações com as diferentes formas de grupos silanóis existentes e a fonte de Sn, ou seja, no processo de síntese a fonte de Sn pode se ligar na superfície do catalisador ou no âmbito da sílica, dentro da rede. Então, um dos desafios é garantir a ligação na rede Si-O-Sn-O-Si (Figura 7), evitando as ligações com os grupos Si-OH ou  $\text{Si-O}^-$  da superfície, o que resulta na substituição isomórfica de átomos de Si por Sn no centro tetraédrico. Conseqüentemente, tal processo pode evitar problemas de lixiviação anteriormente reportados (FERRINI *et al.*, 2017). Obviamente, nenhuma conclusão pode ser dada sobre uma possível correlação entre o método de síntese do catalisador e a lixiviação de espécies de estanho no meio reacional. Em alguns casos, parece que estanossilicatos submetidos ao processo de pós-síntese são mais propensos à lixiviação de metais do que preparados hidrotermicamente (DAPSENS *et al.*, 2014).

**Figura 7 - Estruturas propostas para espécies de Sn suportadas no âmbito da sílica, (a) Sn(II) e (b) Sn(IV).**



Fonte: baseada de LÁZÁR *et al.* (1997).

Resultados *in situ* de espectroscopia  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer confirmaram a presença de Sn em diferentes estados de oxidação, coordenação e ligação registrados após oxirredução de

diferentes estanossilicatos; a presença da estrutura mostrada na Figura 7 (a) foi assumida devido à redução de Sn(IV) para Sn(II) pelo surgimento de um par de elétrons; após a oxidação com ar, uma porção significativa de Sn(II) foi reoxidado para Sn(IV). Desta forma, os centros de Sn(II) localizados na rede Si-O-Sn-O-Si podem fornecer um local para a fixação reversível de oxigênio. Nesses locais, os estados de Sn(IV) e Sn(II) são estáveis pela alteração das valências +2 e +4, dependendo das condições (LÁZÁR *et al.*, 1997). Neste ponto, estudos revelaram que o método de preparação e a razão molar Sn/Si na concentração do gel de síntese influenciam significativamente a coordenação de espécies de Sn em estruturas à base de sílica (SHAH *et al.*, 2007; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2009), ou seja, isto faz com que exibam mudanças estruturais distintas.

Teoricamente, a substituição de Si por diferentes espécies metálicas leva a defeitos cristalográficos devido à diferença nos raios atômicos (SUPRONOWICZ, ROESSNER, 2011). No entanto, como citado anteriormente, estudos demonstraram que tal substituição pode indicar uma influência significativa sobre a estabilidade da estrutura modificada. Sendo assim, a funcionalização de espécies químicas de Sn pode aperfeiçoar as propriedades catalíticas e introduzir sítios ácidos ou redox, mesmo comprometendo significativamente a estrutura dos materiais.

### 2.3 Frutose derivada da biomassa para moléculas de valor agregado

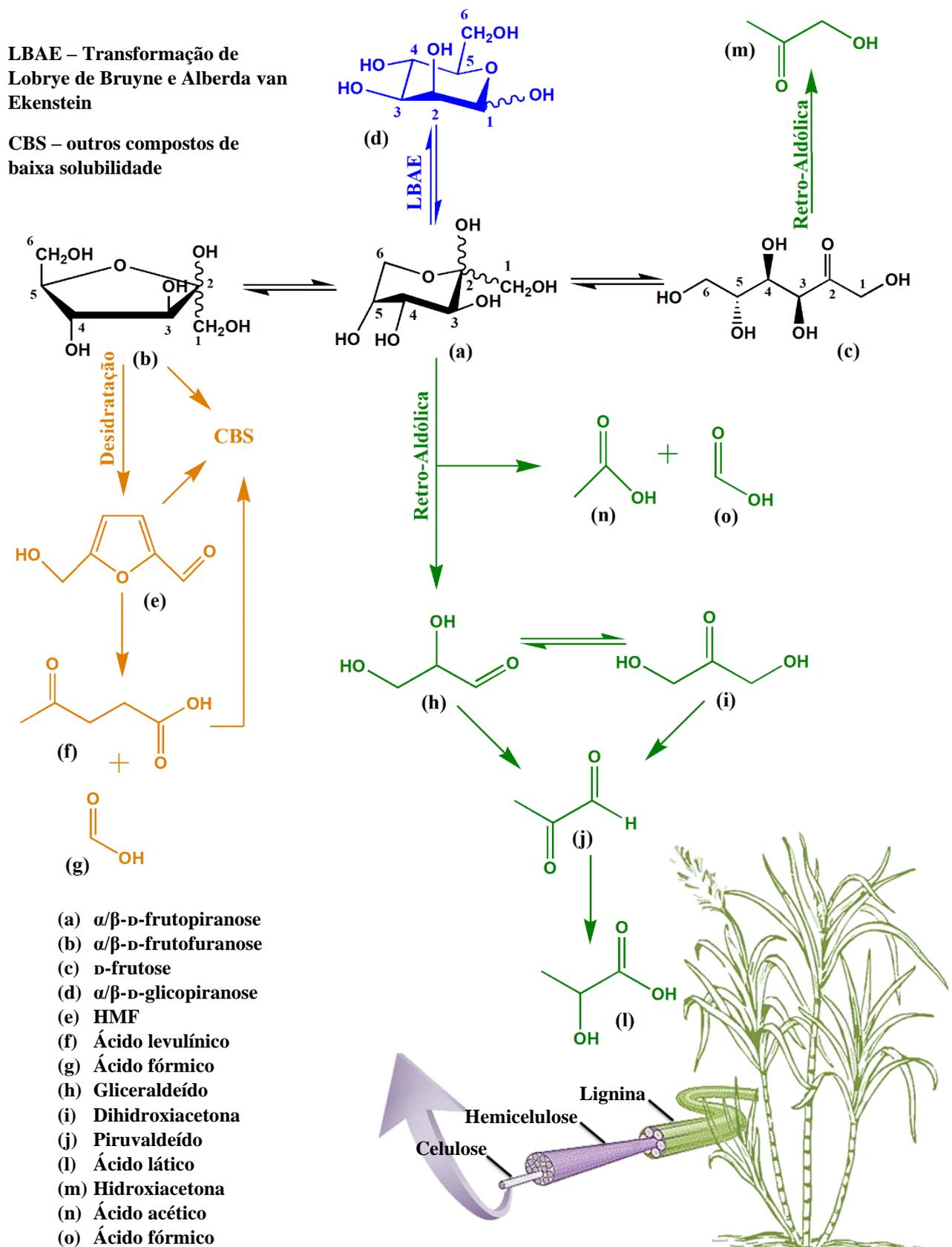
A biomassa lignocelulósica pode ser compreendida como uma fonte de carboidratos que pode ser transformada em famílias de substâncias úteis ou potencialmente úteis. Um claro desafio na conversão de biomassa lignocelulósica em produtos químicos de valor agregado está relacionado à sua complexidade estrutural. Em parte, isso se deve à natureza dos seus três principais componentes: a lignina (10-25 %), que confere rigidez estrutural à planta, compreendendo um polímero poliaromático-fenólico; a hemicelulose (15-30 %), um polímero amorfo de fibras reticuladas e a celulose (40-60 %), um polímero de glicose linear, insolúvel, cristalino, ligado por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), cuja cristalinidade dá tensão às paredes celulares da planta (WANG *et al.*, 2017). Os teores de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa variam significativamente, dependendo do tipo de biomassa (WANG *et al.*, 2017; BHOWMICK, SARMAH, SEM, 2018).

Ainda, os recursos renováveis disponíveis para a produção de produtos químicos industriais e combustíveis incluem açúcar derivado de milho, glicerol, sacarose e açúcares potencialmente lignocelulósicos, estas fontes fornecem carboidratos que variam de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>

como matéria-prima (WHEELDON, CHRISTOPHER, BLANCH, 2017). Desta forma, a utilização não alimentar de carboidratos de baixo peso molecular, de baixo custo e acessíveis a curto prazo, como a sacarose, a glicose e a frutose são os mais abundantes e estão em um nível bastante modesto em termos de produtos manufaturados em larga escala, atualmente no mercado. Entretanto, é imperativo que os carboidratos sejam sistematicamente mais explorados para metodologias de processos eficientes, ambientalmente corretas e econômicas para sua conversão em larga escala em produtos viáveis industrialmente, sejam produtos químicos, farmacêuticos, materiais orgânicos poliméricos a granel ou intermediários (CHEN *et al.*, 2017), já que constituem cerca de 75 % da biomassa renovável produzida anualmente (LICHTENTHALER, PETERS, 2004).

Sabe-se que a utilização não alimentar da D-frutose é modesta, uma vez que a química básica é consideravelmente menos desenvolvida que a da D-glicose (LICHTENTHALER, PETERS, 2004). No entanto, várias estratégias para seu uso eficiente como substrato estão sendo estabelecidas, pois fornece uma matriz bastante versátil de derivados (Figura 8), com os quais exploram seu potencial de aplicação industrial (SPECK Jr., 1958; MOLINER, ROMÁN-LESHKOV, DAVIS, 2010; MÖLLER, HARNISCH, SCHRÖDER, 2012; TIAN *et al.*, 2013; ORAZON, DAVIS, 2015; YU *et al.*, 2018; MAYER *et al.*, 2019). A Figura 8, mostra simplificadamente os caminhos de reação da transformação da D-frutose para moléculas de plataforma, das quais 5-HMF, ácido láctico e ácido levulínico estão entre as 12 moléculas mais promissoras derivadas de açúcares, segundo o *US Department of Energy's* (BOZELL, PETERSEN, 2010). Estas moléculas de plataforma evoluíram para um extenso espectro de produtos químicos e produtos de base, ou seja, medicamentos, polímeros, resinas, fungicidas e biocombustíveis (HU *et al.*, 2017; LICHTENTHALER, PETERS, 2004). O alto potencial de mercado dessas espécies químicas pode ser refletido pelo aumento previsto nas vendas globais de produtos de base biológica de 75,4 bilhões de euros em 2010 para 431,8 bilhões de euros em 2020, representando 19,4 % do total de vendas de produtos químicos e materiais usando recursos renováveis e usando processos de conversão biotecnológica mais recentes ou emergentes (FESTEL, 2016). Esse aumento estimula o desenvolvimento de sistemas econômicos para produção de derivados da biomassa a partir da conversão de carboidratos.

Figura 8 – Esquema simplificado da matriz lignocelulósica e os caminhos de reação da transformação da D-frutose para moléculas de plataforma em água.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

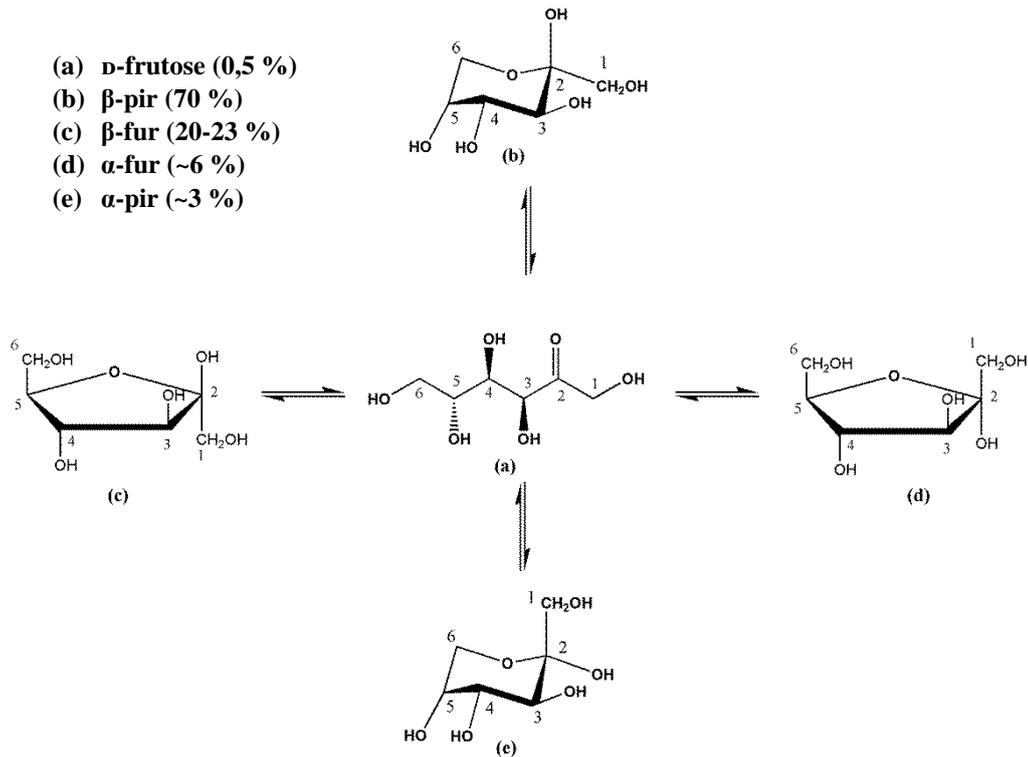
Diante deste cenário, algumas estratégias para produzir moléculas de plataforma a partir da D-frutose foram reportadas, incluindo os processos de hidrólise em água subcrítica e supercrítica, que em certas condições aumentaram os rendimentos dos produtos relacionados por via de reação retro-aldólica, principalmente o gliceraldeído, a dihidroxiacetona e o piruvaldeído (AIDA *et al.*, 2007; MÖLLER, HARNISCH, SCHRÖDER, 2012); processos fermentativos, como por exemplo, o uso de extratos da vagem de alfarroba, rica em frutose, para produção de derivados com valor agregado, dentre eles o ácido láctico (YATMAZ, TURHAN, 2018) e transformações catalíticas pelas vias de desidratação, para obtenção de 5-HMF e ácido levulínico (FAN *et al.*, 2017; THAPA *et al.*, 2017), e retro-aldólica, com seletividade favorável para formação de ácido láctico em água (SANTOS *et al.*, 2015; DONG *et al.*, 2016).

Estes processos demonstraram a versatilidade frente a pontencial atividade da D-frutose para formação de moléculas de interesse industrial e, assim, a seletividade torna-se o ponto chave para o desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de processos. Com base nisto, os processos catalíticos se apresentam mais vantajosos, que não só têm a capacidade de reutilização do catalisador como também são regio- e estereosseletivos, ou seja, podem controlar, em certa medida, algumas vias reacionais que podem gerar compostos menos desejáveis e/ou formar um isômero específico (THAPA *et al.*, 2017; XAVIER, LUCAS, RAUTER, 2009). A título de exemplo, a via de desidratação para síntese de 5-HMF é mais eficiente e seletiva partindo da D-frutose ao invés de outro carboidrato, já que neste processo a mesma não sofre enolização (ANTAL Jr, MOK, RICHARDS, 1990; AIDA *et al.*, 2007; MUKHERJEE, DUMONT, RAGHAVAN, 2015; JIANG *et al.*, 2018) ou até mesmo, o ambiente hidrofóbico do catalisador (WANG *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2014). Além disso, catalisadores à base de sílica normalmente são ambientalmente seguros e fáceis de manusear.

Embora a adaptação dos sítios ativos em catalisadores apresente um caminho possível, o entendimento do meio reacional compartilha da mesma importância para a promoção seletiva de reações desejáveis. Logo, a presença de diferentes formas tautoméricas da D-frutose no sistema reacional podem estar presentes a depender do uso do solvente, seja água ou orgânico ou mistura água-orgânico, e a posição do equilíbrio varia muito com a temperatura, a polaridade do solvente e a concentração de D-frutose (SHALLENBERGER, 1978; FLOOD, JOHNS, WHITE, 1996). Pesquisas com espectroscopia por RMN de  $^1\text{H}$  mostraram que podem existir cinco tautômeros em equilíbrio na água a temperatura ambiente (20-25 °C), como mostrado na Figura 9, entre os quais deduziram que a  $\beta$ -D-frutopiranosose ( $\beta$ -pir) é o tautômero mais abundante da D-frutose com cerca de 70 % em solução, seguido por  $\beta$ -D-frutofuranose ( $\beta$ -fur) com

aproximadamente 20-23 %,  $\alpha$ -D-frutofuranose ( $\alpha$ -fur) com ~6 % e  $\alpha$ -D-frutopiranosose ( $\alpha$ -pir) com ~3 % (SHALLENBERGER, 1978; FLOOD, JOHNS, WHITE, 1996; BICKER *et al.*, 2005; BARCLAY *et al.*, 2012); a forma acíclica da D-frutose foi identificada por Barclay *et al.* (2012) usando água deuterada, a 20 °C e RMN de  $^1\text{H}$ , chegando a 0,50 % na solução.

**Figura 9 – Possíveis formas tautoméricas da D-frutose em água.**



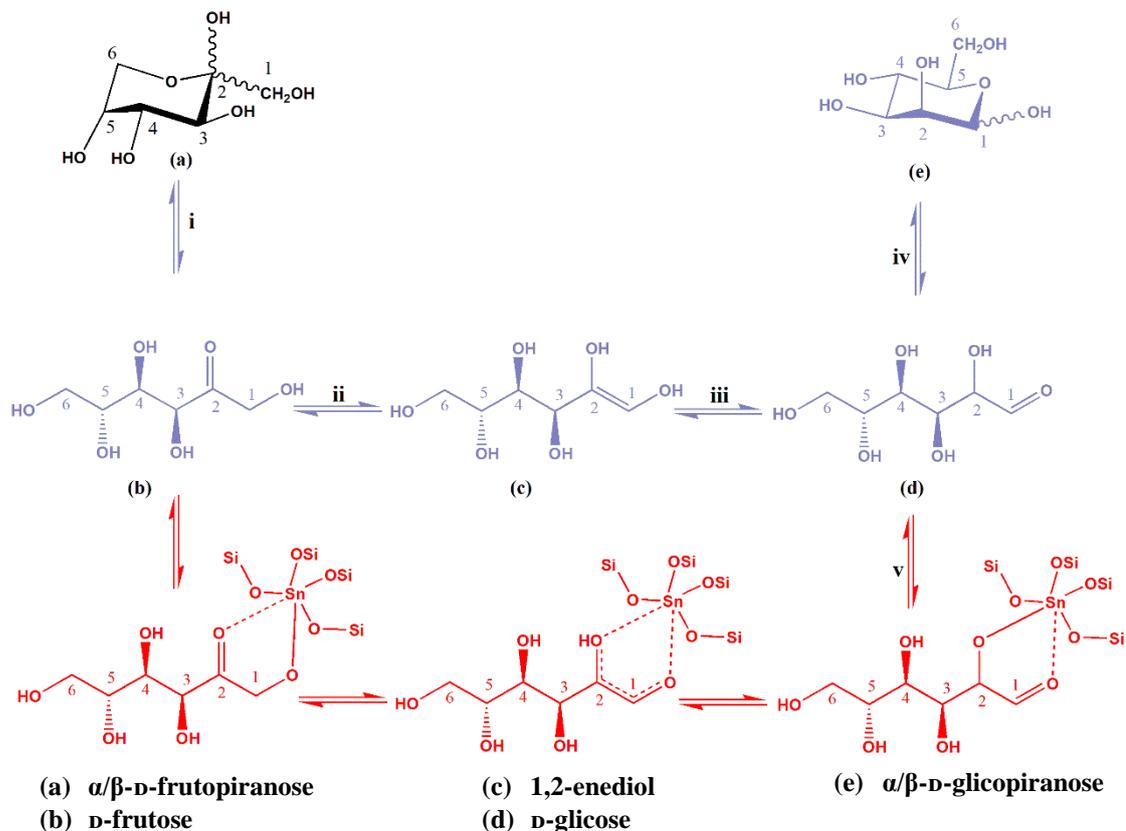
Fonte: adaptada de SHALLENBERGER (1978) e FLOOD, JOHNS, WHITE (1996).

Ainda, estudos mostraram que as formas tautoméricas  $\alpha/\beta$ -frutofuranoses são mais favorecidas em misturas contendo água-orgânico, chegando a ~60 % (FLOOD, JOHNS, WHITE, 1996), ou solventes orgânicos, como DMSO (BICKER *et al.*, 2005), e as formas  $\alpha/\beta$ -frutopiranoses são favorecidas em água (SHALLENBERGER, 1978; BICKER *et al.*, 2005; BARCLAY *et al.*, 2012). Sobretudo, ainda não há uma conclusão sobre o “solvente ideal” para reações de conversão de biomassa nem o seu efeito na composição de tautômeros de D-frutose, que pode afetar a seletividade na conversão da mesma. Ideal, é considerar os possíveis problemas ambientais ocasionados com a escolha e uso em detrimento do tipo de solvente, assim como, o custo energético envolvido no processo e a toxicidade. Tomando estes pontos como prioridade, a água talvez seja o solvente mais adequado para conversão da D-frutose em produtos com valor agregado.

Diante de tudo o que foi abordado até aqui percebeu-se que vários fatores podem ser levados em consideração para o estabelecimento de uma via preferencial das reações de conversão da D-frutose, evidenciado por maiores rendimentos ou seletividades, ou seja, o tipo de solvente usado no qual pode conduzir a uma forma tautomérica específica da D-frutose, uso de catalisador para uma melhor regio- ou estereosseletividade e temperatura. Anteriormente foi mostrado na Figura 8 as possíveis vias para formação de moléculas de plataforma partindo da D-frutose, a citar: (I) Transformação de LBAE para D-glicose, (II) reação de desidratação para 5-HMF e (III) reação retro-aldólica para gliceraldeído a ácido lático e outros compostos C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>1</sub>.

Möller, Harnisch e Schröder (2012) afirmaram que a Transformação LBAE explica a detecção de D-glicose como um subproduto da conversão da D-frutose e vice-versa. Além disso, esta é uma via que é melhorada sob condições hidrotérmicas, com a presença dos cinco tautômeros da D-frutose um possível mecanismo de quatro estágios pôde ser adaptado (Figura 10). Primeiro, o anel da D-frutose é aberto para sua forma acíclica (Figura 10i), seguido da tautomerização nas posições C2 e C1 para formação de 1,2-enediol (Figura 10ii), que novamente se tautomeriza para formação da D-glicose na forma acíclica (Figura 10iii), por último, a cadeia fecha para a forma cíclica da D-glicose (Figura 10iv) (AIDA *et al.*, 2007). Tal mecanismo na presença de um catalisador ainda não foi reportado na literatura, o que se tem visto é a reação partindo da D-glicose à D-frutose em processos de isomerização para a redução por Meerwein-Ponndorf-Verley usando catalisadores Sn-Zeólitas (MOLINER, 2014; LI *et al.*, 2017). Desta forma, Moliner, Román-Leshkov e Davis (2010) propuseram um mecanismo partindo da  $\alpha$ -D-glicopiranosose à  $\alpha$ -D-frutofuranose em água usando Sn- $\beta$  como catalisador ácido de Lewis, seguindo um mecanismo de mudança de hidreto intramolecular entre o C1, contendo carbonila, e o C2, contendo hidroxila, da D-glicose na forma acíclica por meio de um complexo de cinco membros (Figura 10v).

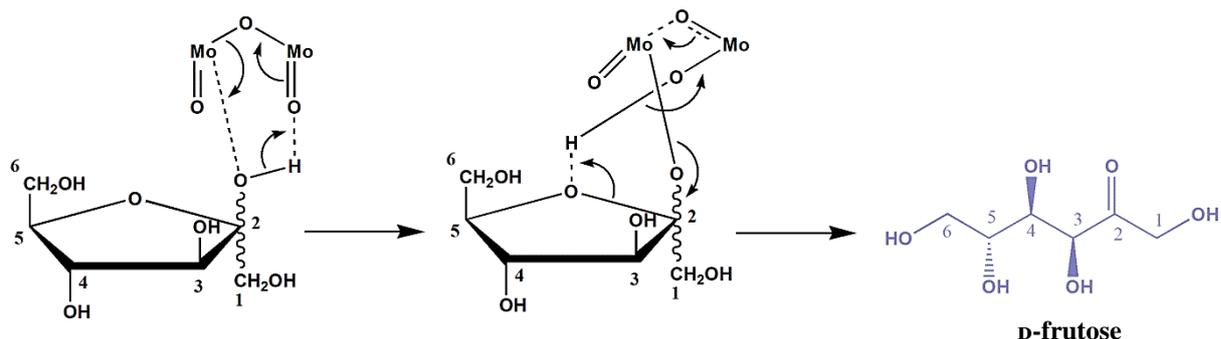
**Figura 10 – Mecanismo da Transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein da D-frutose à D-glicose em água.**



Fonte: adaptada de AIDA *et al.* (2007) e MOLINER, ROMÁN-LESHKOV, DAVIS (2010).

Estudos recentes, usando os cálculos da Teoria do Funcional de Densidade para investigar o mecanismo da fragmentação da D-frutose sob ácido de Lewis, mostraram que o processo de abertura do anel (passo esquematizado na Figura 10i) pode ocorrer de duas formas mecanísticas distintas, por ligação monodentada ou bidentada. Além disso, com uma barreira energética intrínseca de  $19,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , a via bidentada da abertura do anel é cineticamente mais provável do que a monodentada, que possui uma barreira intrínseca de  $46,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A geometria bidentada permite a eficiente catálise do ácido de Lewis através da estabilização do estado de transição via deslocamento de carga (Figura 11) (MILIORDOS, CARATZOULAS, VLACHOS, 2017).

Figura 11 – Mecanismo de abertura do anel da  $\alpha/\beta$ -D-frutofuranose sob catalisador ácido de Lewis.

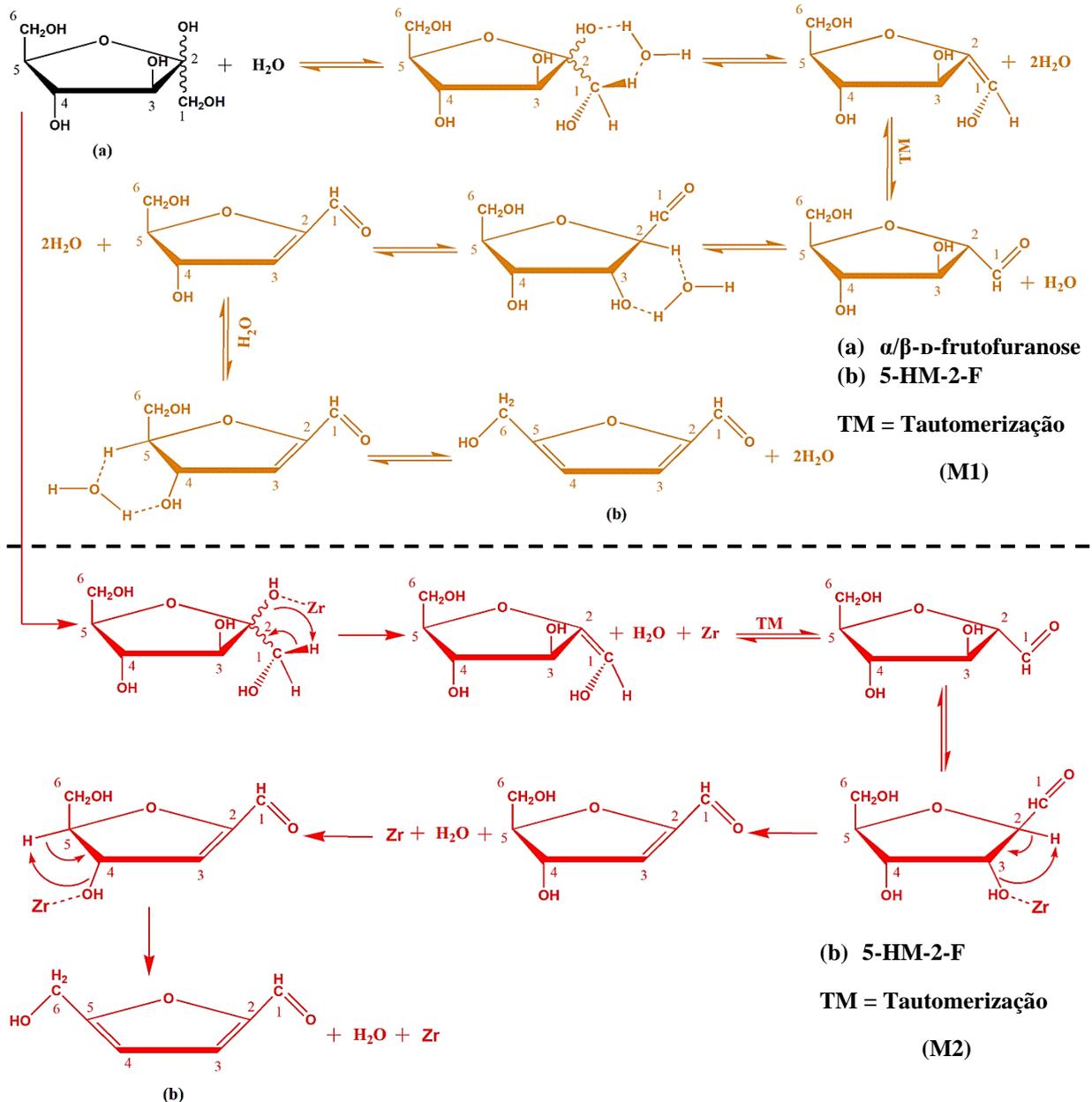


Fonte: adaptada de MILIORDOS, CARATZOULAS, VLACHOS (2017).

Na Figura 8, mostrou que o 5-HMF é obtido pela desidratação da D-frutose cuja via pode levar também a formação do ácido levulínico e de compostos com baixa solubilidade. Quanto ao 5-HMF, foi mencionado que é uma das moléculas de plataforma de bastante interesse industrial, isto devido a imensa gama de produtos furânicos que podem ser facilmente gerados em grande escala, bem como, seu uso direto em células de combustível e tratamento de doenças (LICHTENTHALER, PETERS, 2004; TONG, MA, LI, 2010; MUKHERJEE, DUMONT, RAGHAVAN, 2015; KANG, FU, ZHANG, 2018), além de tudo, faz parte do grupo de moléculas mais promissoras derivadas de açúcares, segundo o *US Department of Energy's* (BOZELL, PETERSEN, 2010).

Em termos mecanísticos, Tong, Ma e Li (2010) informaram sobre a desidratação da D-frutose à 5-HMF pode passar tanto pela transformação de estruturas em anéis, quanto pela via baseada na forma acíclica da D-frutose. No entanto, estudos de mutarrotação da D-frutose em água comprovam que a via mais provável é a que segue por intermediários cíclicos, ou seja, partindo da  $\alpha$ -D-frutofuranose (SHALLENBERGER, 1978; FLOOD, JOHNS, WHITE, 1996; BICKER *et al.*, 2005; BARCLAY *et al.*, 2012), de acordo com a Figura 12(M1), no qual se processa por interações intermoleculares entre o substrato e a água, sem a formação de intermediários (ANTAL Jr, MOK, RICHARDS, 1990; AIDA *et al.*, 2007; MUKHERJEE, DUMONT, RAGHAVAN, 2015; JIANG *et al.*, 2018). Além do mais, Fan *et al.* (2017) propuseram um mecanismo de conversão da D-frutose à 5-HMF via catalítica sob um silicato mesoporoso modificado com Zr, que levou em conta o mecanismo de desidratação onde a molécula de água pôde atuar como um grupo de partida mais ativo em torno do centro catalítico, melhorando subsequentemente o rendimento (Figura 12(M2)).

Figura 12 – Mecanismos de desidratação da  $\alpha/\beta$ -D-frutofuranose à 5-HMF: (M1) via hidrólise ácida e (M2) via catalítica na presença de água.

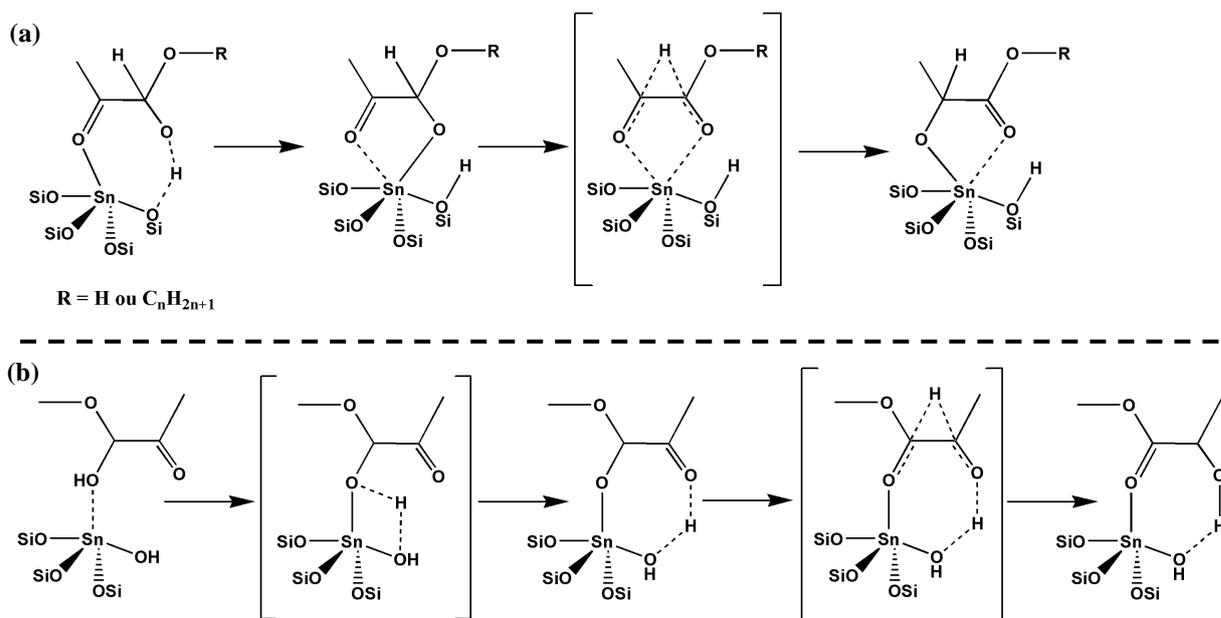


Fonte: adaptada de ANTAL Jr, MOK, RICHARDS (1990) e FAN *et al.* (2017).

Por conseguinte, a fragmentação da D-frutose pela via retro-aldólica produz uma gama de moléculas de plataforma que servem de base para síntese de diferentes intermediários químicos. Uma dessas moléculas de grande importância industrial é o ácido láctico, que pode ser convertido por desidratação em acetaldeído, ácido acrílico, 2,3-pentanodiona, por esterificação fornece a síntese de lactatos de alquila, lactídeo e PLA; outras possibilidades são a redução e oxidação, produzindo 1,2-propanodiol e ácido pirúvico, respectivamente (DUSSELIER *et al.*, 2013). Esses processos são facilitados por vias catalíticas, sendo assim,

descobriu-se que o Sn(IV) poderia catalisar as reações de conversão de açúcares em uma mistura racêmica de ácido lático (HAYASHI, SASAKI, 2005). O primeiro passo da reação é a desidratação de GLA  $\rightarrow$  PA seguida do deslocamento de hidreto entre o carbono hemiacetal e o carbono carbonílico adjacente no PA, mudando a posição do grupo carbonila e resultando em AL (HAYASHI, SASAKI, 2005; WANG *et al.*, 2013; OSMUNDSSEN *et al.*, 2012; ORAZON, DAVIS, 2015; DONG *et al.*, 2016; FERRINI *et al.*, 2017). Dois mecanismos diferentes têm sido propostos para o deslocamento de hidreto nos sítios Sn (Figura 13). Em um primeiro estudo, especula-se que o produto de PA se coordena no local de Sn com dois átomos de oxigênio e a transferência de hidreto ocorre através de um único estado de transição (Figura 13 (a)) (TAARNING *et al.*, 2009). Nesta visão, a reação procede principalmente sobre o local de Sn(IV), e nenhum sítio aberto é necessário. Em contraste, cálculos posteriores da Teoria do Funcional de Densidade, e sua comparação com valores experimentais, sugerem que a configuração de sítio aberto favorece a reação por desproteção exotérmica do hemiacetal e pela criação de um intermediário no qual apenas o oxigênio hidroxila do PA é coordenado com o hemiacetal (Figura 13 (b)) (van der GRAAFF *et al.*, 2015).

**Figura 13 – Mecanismos propostos para a conversão do PA hidratado/hemiacetal em ácido lático/alquil lactato sobre o sítio de Sn(IV): a) ligação bidentada no centro de Sn; b) mecanismo em duas etapas com participação do grupo OH no sítio aberto.**



Fonte: adaptada de TAARNING *et al.* (2009) e van der GRAAFF *et al.* (2015).



## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo geral

Preparar diferentes catalisadores com diferentes fontes de estanho e diferentes razões estanho/silício, do tipo magadiíta, e aplicá-los em reações de conversão de biomassa.

### 3.2 Objetivos específicos

- (a) Otimizar a metodologia de síntese dos catalisadores por síntese hidrotérmica;
- (b) Obter materiais à base de sílica funcionalizados pela incorporação de dois precursores de estanho ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), em diferentes razões Sn/Si (0,003; 0,007; 0,015);
- (c) Delinear a estrutura e possíveis ligações presentes na rede dos catalisadores sintetizados por diversas técnicas físico-químicas fundamentais de análise: técnicas espectroscópicas, microscópicas, termoanalíticas e de adsorção;
- (d) Conduzir testes catalíticos em escala de laboratório para produção de moléculas de plataforma de interesse industrial a partir da conversão da D-(-)-frutose;
- (e) Identificar as moléculas de plataforma por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e determinar a eficiência catalítica através da conversão dos produtos formados, visando o rendimento e à seletividade dos catalisadores em estudo;
- (f) Estabelecer as influências do tipo de suporte, da concentração das fontes de estanho e dos sítios ativos na relação estrutura-atividade.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Preparação dos catalisadores

#### 4.1.1 Material usado na síntese

Utilizou-se sílica coloidal Ludox® HS-40 (Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, Aldrich,  $\geq 98,0$  %), estanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , Aldrich, 42 – 45 % de  $\text{SnO}_2$ ) e cloreto de Sn(IV) pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich,  $\geq 98,0$  %) como fontes de estanho e água desionizada.

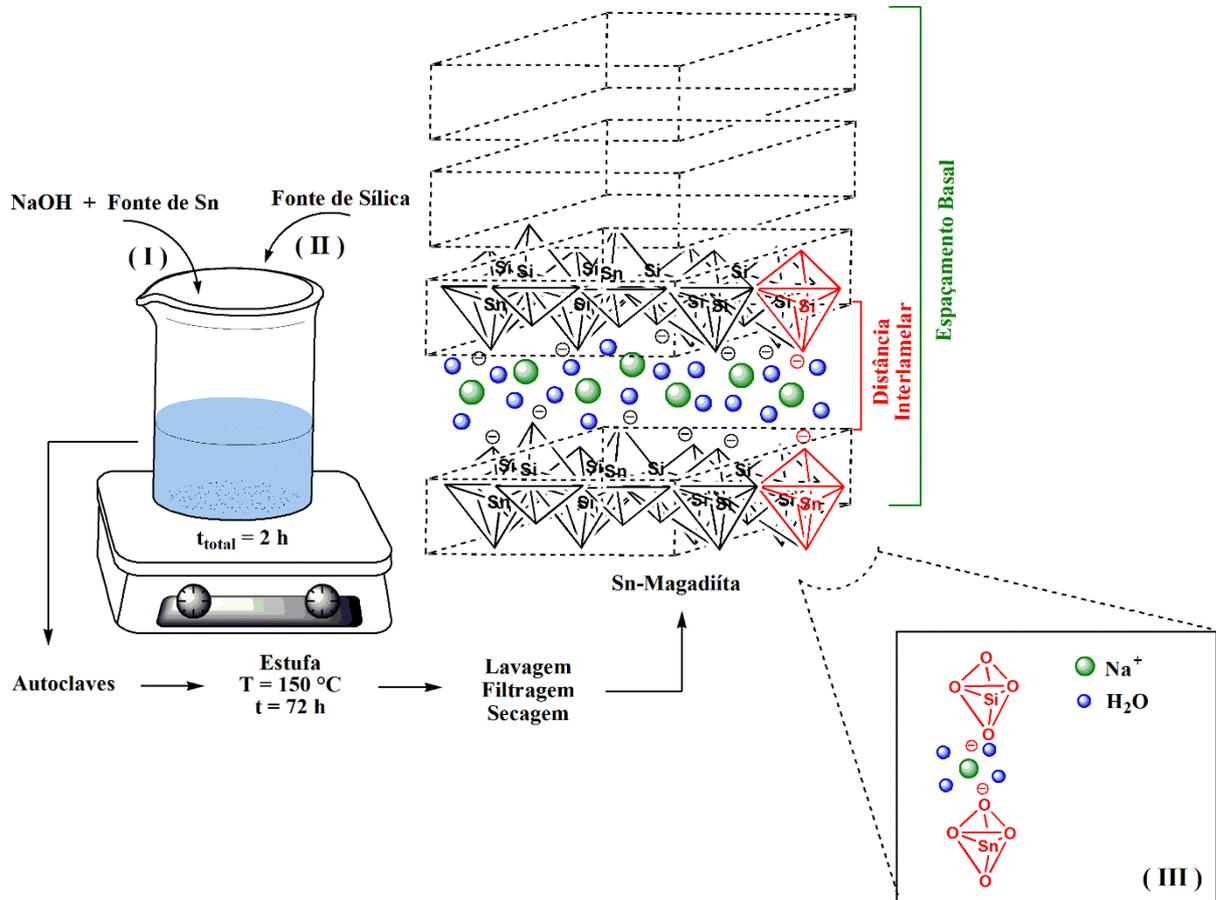
#### 4.1.2 Síntese hidrotérmica da Na-Magadiíta (Na-Mag)

A estratégia de síntese proposta dos catalisadores Na-Mag foi adaptada dos procedimentos experimentais de Ko *et al.* (1999) e Wang, Wang, Chang (2006). Inicialmente, realizou-se uma batelada de reações variando em diferentes tempos (18-72 h) a 150 °C. Depois, realizou-se uma nova batelada de reações em 18, 24 e 42 h a 170 °C, analisando a influência do tempo de cristalização e da temperatura na ordenação dos sólidos resultantes. Os géis formados, de composição 0,1500  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1  $\text{SiO}_2$ : 14,2857  $\text{H}_2\text{O}$ , foram transferidos para reatores cilíndricos de aço revestidos com teflon, depois selados e aquecidos sob pressão autógena, com pH entre 11 a 13. Após o tempo de cristalização, os reatores foram arrefecidos até temperatura ambiente e os produtos sólidos separados do líquido sobrenadante, lavados com água destilada, filtrados e secos a 100 °C por 8 h.

#### 4.1.3 Síntese hidrotérmica da Sn-Magadiíta

O esquema mostrado na Figura 14 explica como foi conseguido suportar diferentes fontes de Sn via precipitação por síntese hidrotérmica direta e diferentes razões Sn/Si na estrutura lamelar da Na-Mag. Tal sistema reacional funcionou à temperatura ambiente e agitação constante. As fontes de Sn utilizadas foram  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  com composição do gel de síntese x  $\text{SnO}_2$ : 0,1500  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1  $\text{SiO}_2$ : 18,5  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  com composição do gel de síntese x  $\text{SnO}_2$ : y  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1  $\text{SiO}_2$ : 14,3  $\text{H}_2\text{O}$ , onde x = 0,0030; 0,0075; 0,0150 e y = 0,1560; 0,1640; 0,1800, correspondente as respectivas razões Sn/Si = 0,003; 0,007 e 0,015.

Figura 14 - Esquema geral do procedimento para a obtenção da Sn-Magadiíta: (I) e (II) reagentes utilizados na síntese, (III) representação tetraédrica da estrutura da Sn-Magadiíta, onde, no centro de cada tetraedro contém um átomo de Sn ou Si ligado a quatro oxigênios e na distância interlamelar um excesso de cargas negativas, contrabalanceadas por espécies catiônicas.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

O procedimento para a obtenção do gel de síntese, esquematizado na Figura 14, consistiu em uma mistura reacional da quantidade em massa do NaOH e da respectiva fonte de Sn (Figura 14 (I)) em toda a água requerida para a solução, sob agitação magnética e temperatura ambiente. Decorridos exatamente 30 min adicionou-se gota-a-gota a fonte de sílica (Figura 14 (II)). Passado o tempo total de 2 h formou-se um gel de cor esbranquiçada que foi transferido para reatores cilíndricos de aço revestidos com teflon, depois selados e aquecidos a 150 °C por 72 h, sob pressão autógena e pH  $\approx$  12. Os reatores foram então arrefecidos até a temperatura ambiente e separou o produto sólido resultante do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavagem com água destilada e secagem em um forno termoeletrico à 100 °C por 8 h.

#### 4.1.4 Síntese da Sn-Magadiíta por troca iônica (Sn-MagTI)

A troca iônica foi direcionada por um típico mecanismo de dupla troca entre os cátions  $\text{Na}^+$  da Na-Mag com os cátions da solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Tal processo foi conduzido em um reator Parr 4848 no qual adicionou-se 1,20 g da Na-Mag e a solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , preparada com 1,78 g de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de água destilada. A mistura permaneceu sob agitação a 300 rpm e 80 °C por 2 h, recuperou-se o sólido por centrifugação e repetiu-se o processo por mais duas trocas sequenciais (totalizando 3 repetições). Por último, o sólido recuperado foi lavado, filtrado à vácuo com aproximadamente 3-4 L de água destilada para remoção dos íons não trocados em solução (tais íons foram identificados vertendo gota-a-gota uma solução de  $\text{AgNO}_3$  (Dinâmica, 99 %) a 0,2 M) e seco em um forno termoelétrico a 100 °C por 8 h; o material obtido foi macerado e passado em peneiras com granulometria de 150 mesh para posterior análise.

#### 4.1.5 Técnicas de caracterização

A difração de raios X (DRX) foi aplicada no intuito de determinar a estrutura dos catalisadores sintetizados e, por comparação com um banco de dados de padrões de referência, identificar suas fases, mensurar os valores de espaçamento basal ( $\beta$ ) e cristalinidade ( $\mathcal{C}$ ). Para isso, as medidas foram obtidas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, a partir de amostras em pó, utilizando uma fonte de radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  (1,5418 Å) com filtro de níquel e uma voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. A varredura foi realizada no intervalo angular com  $2\theta$  variando de 3 até 40 graus com um passo de 0,02 graus. Os valores de espaçamento basal foram calculados de acordo com a Lei de Bragg (Equação 4.1) (MOURA *et al.*, 2011; PAZ *et al.*, 2016).

$$\beta d_{001} = \lambda / 2 \sin \theta \quad \text{Equação 4.1}$$

$\beta d_{001}$  é o espaçamento basal do índice de difração (001).

$\lambda$  igual a 0,15418 nm.

A cristalinidade dos materiais formados foi calculada de acordo com o método de teste da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), D5758-01 (2007). As etapas (1) e (2) foram executadas de maneira idêntica, tanto para o padrão Na-Mag quanto para as amostras Sn-Magadiítas. Além disso, todos os difratogramas foram obtidos no mesmo dia usando os

parâmetros instrumentais descritos anteriormente. Assim, (1) os cálculos das áreas foram obtidos pela integração dos cinco picos de difração no intervalo de  $2\theta$  igual a  $23^\circ$  até  $30^\circ$  de cada amostra (usando o procedimento matemático de deconvolução pela função de Gauss com o algoritmo de interação de Levenberg–Marquardt); (2) os cálculos de cristalinidade foram obtidos pela Equação 4.2.

$$C_{(\%)} = (A_{TA}/A_{TP}) \times 100 \quad \text{Equação 4.2}$$

$C_{(\%)}$  é a cristalinidade dada em porcentagem.

$A_{TA}$  é a área total da amostra obtida pelo somatório das áreas integradas.

$A_{TP}$  é a área total do padrão obtida pelo somatório das áreas integradas.

A técnica de adsorção de nitrogênio foi utilizada para determinar a área superficial específica, volume e diâmetro de poros medidas pelos métodos BET e/ou BJH. As isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas utilizando-se nitrogênio como adsorvato a 77,15 K em um analisador automatizado de adsorção de gás da Quantachrome, modelo NOVA 2200e. Antes das medições de adsorção-dessorção, cerca de 200 mg de cada amostra foi previamente degaseificada a  $150^\circ\text{C}$  durante 24 h sob vácuo ( $10^{-3}$  Pa) na porta de degaseificação do analisador de adsorção.

A análise térmica via termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (dTG) e análise térmica diferencial (ATD) foi realizada em um analisador da Shimadzu, modelo DTG-60H, usando nitrogênio como gás de arraste a  $40\text{ mL min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de  $30\text{-}800^\circ\text{C}$ , na taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Tal procedimento foi empregado no intuito de determinar variações térmicas durante o aumento de temperatura, indicando mudanças de fases que podem ocorrer em diferentes temperaturas, e perdas de massa das amostras referentes à remoção de água.

A força ácida foi determinada pela dessorção de  $\text{NH}_3$  na superfície do catalisador e os resultados de oxidação e interação entre o Sn e o suporte pela redução com  $\text{H}_2$  diluído com Ar. Em suma, as amostras foram analisadas usando um reator de tubo de quartzo no formato em U, em um Sistema Analítico Multiuso de Equipamento (SAMP3) da Termolab. Para os testes de acidez por dessorção à temperatura programada de amônia (TPD- $\text{NH}_3$ ) e redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR- $\text{H}_2$ ), usou cerca de 100 mg de amostra suportada em lã de quartzo (fibras com tamanhos entre  $5\text{-}15\ \mu\text{m}$ ) e o consumo dos gases foi medido com um detector de condutividade térmica (TCD). Para o TPD- $\text{NH}_3$  as amostras foram aquecidas em He a  $30\text{ mL min}^{-1}$  até  $200^\circ\text{C}$ , na taxa de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Logo após, foram tratadas com 2 % de

NH<sub>3</sub>/He a 30 mL min<sup>-1</sup> em 100 °C por 45 min e em seguida com He a 100 °C por 60 min. Depois, a NH<sub>3</sub> foi desorvida no intervalo de temperatura de 100-300 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Para o TPR-H<sub>2</sub> as amostras foram aquecidas com uma mistura em corrente de 7,5 % H<sub>2</sub>/Ar a 30 mL min<sup>-1</sup>. As amostras de catalisador foram aquecidas a partir da temperatura de 70 °C até 750 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. A água produzida durante a redução foi removida pela condução do gás efluente através de um tubo contendo sílica gel.

A determinação de Sn foi realizada em um espectrômetro ótico de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo (ICP OES) da Spectro, modelo Arcos. A digestão das amostras foi realizada com mistura de HNO<sub>3</sub>:HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proporção 1:2:0,5 e aquecimento a 100 °C em frascos fechados, em bloco digestor. Os resultados foram medidos em porcentagem em massa, 1 % = 10.000 ppm (mg kg<sup>-1</sup>).

Com a finalidade de elucidação da estrutura molecular dos catalisadores e determinação qualitativa de compostos, os espectros na região do IV-médio por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho Varian 660-IR, utilizando o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante em pastilhas montadas de 13 mm na proporção de 100:1,5 (KBr:Amostra). As medições foram feitas na faixa espectral de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, 80 *scans* em modo transmitância e resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup>.

A espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta (200-380 nm) e do visível (380-800 nm) (UV-Vis) foi usada para determinar as possíveis interações entre o Sn e o suporte na camada de valência e analisar qualitativamente sua dispersão no ou sobre o suporte. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro da Shimadzu UV-2600 e medições na faixa espectral de 200-800 nm, fenda de 5,0 nm, intervalo de 0,5 nm, medidos em absorbância.

O Raman foi feito no intuito de observar vibrações específicas que pudessem relacioná-las à obtenção da fase mais estável do Sn, que é a estrutura rutilo tetragonal. Os espectros dos catalisadores foram obtidos em temperatura ambiente (~30 °C) em um espectrômetro da HORIBA Scientific, modelo XploRA. Como fonte excitante um *laser* de 532 nm, com potência de 10 mW e objetiva de 100x. As medidas foram referenciadas a sílica na faixa 0-2000 cm<sup>-1</sup>, com 16 aquisições de dados em 120 s.

As imagens da superfície dos catalisadores foram obtidas por microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET). As micrografias de varredura foram obtidas usando um MEV da Hitachi, modelo S-3400N. Montaram-se as amostras usando uma fita adesiva de carbono dupla face condutora e todas as amostras foram previamente metalizadas com ouro. As micrografias de transmissão foram obtidas usando um FEI Tecnai<sup>TM</sup> G<sup>2</sup> Spirit TWIN, com voltagem de aceleração aplicada ao canhão de 120 kV. As amostras para análise

foram dispersas em uma solução de álcool etílico e água desionizada (5 mL), a suspensão formada foi sonicada por 5 min, depois uma gota dessa suspensão foi depositada em um suporte ou grade hexagonal de Cu de 200 mesh recoberto com uma fina camada de carbono (SPI® Supplies).

## 4.2 Testes catalíticos

### 4.2.1 Material usado no processo de conversão da D-(-)-frutose

Utilizou-se D-(-)-frutose ( $C_6H_{12}O_6$ , Aldrich,  $\geq 99\%$ ),  $\alpha$ -D-glicose ( $C_6H_{12}O_6$ , Aldrich, 96 %), DL-gliceraldeído ( $C_3H_6O_3$ , Aldrich, 95 %), piruvaldeído ( $C_3H_4O_2$ , Aldrich, 40 % em água), DL-ácido láctico ( $C_3H_6O_3$ , Aldrich,  $\sim 90\%$  (T)), ácido fórmico ( $CH_2O_2$ , Aldrich, 98 %), ácido acético ( $C_2H_4O_2$ , Aldrich,  $\geq 99,7\%$ ), hidroxiacetona ( $C_2H_6O_2$ , Aldrich, 90 %), hidroximetilfurfural (5-HM-2-F,  $C_6H_6O_3$ , Aldrich, 99 %), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , Dinâmica, 95-99 %) e água desionizada, todos foram usados como recebidos.

### 4.2.2 Conversão da D-(-)-frutose em água

As reações de conversão térmica e catalítica da D-(-)-frutose foram conduzidas em microrreatores de vidro, com capacidade de 4 mL cada, em um banho de óleo e temperatura controlada (150 °C) colocados em cima de uma placa de agitação digital. Deste modo, na conversão térmica, adicionou-se aos microrreatores 2,0 g de uma solução aquosa composta pela D-(-)-frutose (0,016 g) e água desionizada (2 mL); nas conversões catalíticas, além de 2,0 g da solução aquosa descrita anteriormente, adicionou-se também uma quantidade de catalisador ( $2,69 \cdot 10^{-5}$  mols) aos microrreatores, baseado nos procedimentos de SANTOS *et al.* (2015). Por conseguinte, os microrreatores foram removidos em momentos específicos (de 1 até 6 h) e a mistura reacional foi filtrada tanto em papel de filtro qualitativo com gramatura de 80 g m<sup>-2</sup> para reaver o catalisador, quanto em filtros com membranas em PVDF (fluoreto de polivinilideno) de 0,45  $\mu$ m para posterior análise dos produtos formados. Ainda, testes a 130 e 170 °C com tempo constante (4 h) foram feitos com a finalidade de avaliar o efeito da temperatura frente as reações de conversão da D-(-)-frutose.

#### 4.2.3 Identificação dos produtos obtidos da conversão por CLAE

A princípio, preparou-se um conjunto de soluções utilizando água desionizada: (1) a fase móvel, uma solução aquosa de ácido sulfúrico  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , que foi filtrada à vácuo através de uma membrana de acetato de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$  e sonicada por 1 h; (2) as soluções estoque de D-(-)-frutose,  $\alpha$ -D-glicose, DL-gliceraldeído, piruvaldeído, DL-ácido lático, ácido fórmico, ácido acético, hidroxiacetona e 5-HM-2-F para construção das curvas de calibração individualmente e em diferentes concentrações (8000 e 5000 ppm). Soluções foram avolumadas em balões volumétricos de 5 mL, filtradas em membranas de  $0,45 \mu\text{m}$  e diluídas para concentrações de 40, 400, 800, 1200, 1600 e 2000 ppm (de cada padrão de DL-gliceraldeído, piruvaldeído, DL-ácido lático, ácido fórmico e hidroxiacetona), de 20, 40, 100, 500, 1000 e 1500 ppm (para o padrão de ácido acético), de 80, 800, 1600, 2400, 3200 e 4000 ppm (para o padrão de 5-HM-2-F) e de 20, 200, 2000, 4000, 6000 e 8000 ppm (para os padrões de D-(-)-frutose e  $\alpha$ -D-glicose) em balões volumétricos de 1 mL.

A detecção do tempo de retenção de cada padrão foi identificada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência com detecção por índice de refração da Shimadzu, modelo HPLC-RID-20A, coluna Varian MetaCarb H plus 87H (300 mm x 7,8 mm d.i.), operando a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , volume de injeção de  $20 \mu\text{L}$ , solução de ácido sulfúrico  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  como fase móvel, fluxo em  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  e tempo de análise de 30 min. Através dos cromatogramas, foram construídas as curvas analíticas a partir da análise das seis concentrações conhecidas de cada padrão para o qual o método foi desenvolvido junto com a resposta instrumental (valores de área) correspondente ao modelo matemático, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A linearidade do método foi obtida por uma equação da reta (Equação 4.3), chamada de curva analítica ou curva de calibração externa. A finalidade da construção dessas curvas foi de obter os valores dos coeficientes angular (a), linear (b) e de determinação ( $r^2$ ) ou de correlação (r), este último recomenda-se um valor acima de 0,90 (INMETRO, DOQ-CGCRE-008) ou, de acordo com a ANVISA (Resolução RE nº 899 de 2003), o mínimo aceitável deve ser de 0,99.

$$y = ax + b$$

Equação 4.3

y é a resposta medida (área do pico).

x é a concentração.

a é a inclinação da curva de calibração ou coeficiente angular.

b é a interseção com o eixo y ou coeficiente linear, quando  $x = 0$ .

#### 4.2.4 Quantificação das reações de conversão da D-(-)-frutose

A quantificação das reações de conversão da D-(-)-frutose se deu pelo decréscimo do seu pico, partindo dos valores de área e normalizados para serem expressos em termos de concentração de frutose, como mostra a Equação 4.4. Por sua vez, os resultados de rendimento e seletividade foram levados em consideração a relação estequiométrica entre substrato e produto formado com referência ao número de carbono (por exemplo,  $Frutose_{C_6} \rightarrow HMF_{C_6}$  relação estequiométrica 1:1, pois o HMF também tem seis carbonos; agora,  $Frutose_{C_6} \rightarrow 2Gliceraldeído_{C_3}$  para se ter o mesmo número de carbonos a relação estequiométrica é 1:2 e assim sucessivamente para todos os demais produtos formados), que também foram expressos em termos de concentração, como mostram as Equações 4.5 e 4.6. O erro na conversão da D-frutose foi de 5 %.

$$C_{frutose(\%)} = ([ ]_i - [ ]_f / [ ]_i) \times 100 \quad \text{Equação 4.4}$$

C é a conversão da frutose dada em porcentagem.

[ ]<sub>i</sub> é a concentração inicial da frutose dada em mol L<sup>-1</sup>.

[ ]<sub>f</sub> é a concentração final da frutose dada em mol L<sup>-1</sup>.

$$R_{P(\%)} = ([ ]_P / [ ]_i) \times 100 \quad \text{Equação 4.5}$$

R é o rendimento de um produto P dada em porcentagem.

[ ]<sub>P</sub> é a concentração de um produto P dada em mol L<sup>-1</sup>.

[ ]<sub>i</sub> é a concentração inicial da frutose dada em mol L<sup>-1</sup>.

$$S_{P(\%)} = ([ ]_P / ([ ]_P + \dots + [ ]_{Pn})) \times 100 \quad \text{Equação 4.6}$$

S é a seletividade de um produto P dada em porcentagem.

[ ]<sub>P</sub> é a concentração de um produto P dada em mol L<sup>-1</sup>.

[ ]<sub>Pn</sub> é a concentração dos outros produtos formados dada em mol L<sup>-1</sup>.



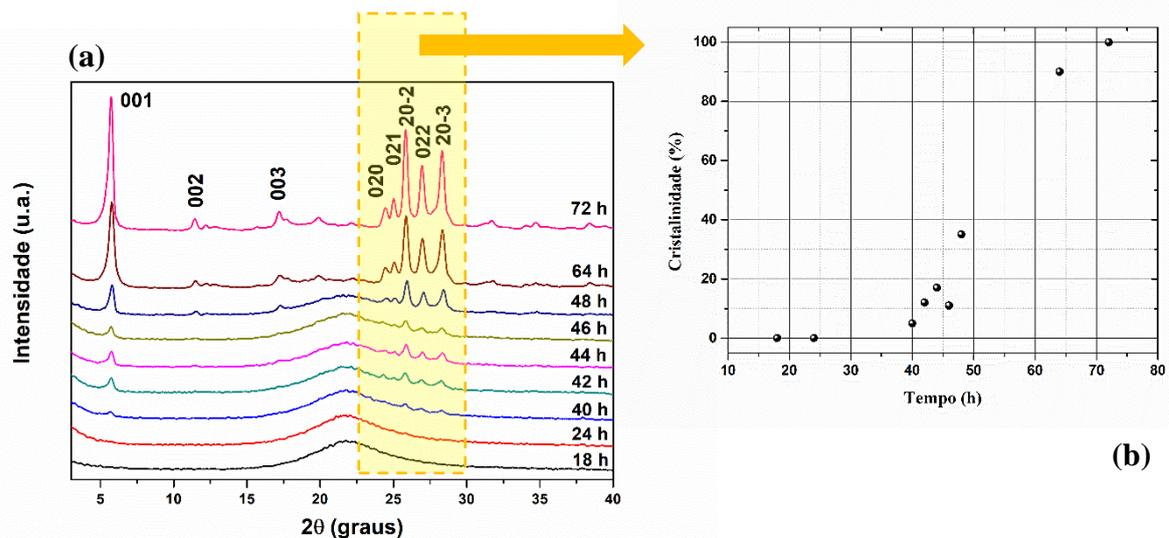
RESULTADOS E  
DISCUSSÕES

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Monitoramento da formação estrutural da Sn-Magadiíta

Os difratogramas de raios X da Na-Mag não modificada obtidos pelo método do pó foram realizados, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura lamelar proposta na literatura (PÁL-BORBÉLY, AUROUX, 1995). Neste caso foi dada ênfase à observação dos oito picos de difração referentes aos planos de índices (001), (002), (003), (020), (021), (20-2), (022) e (20-3). Diferentes tempos de tratamento hidrotérmico foram analisados, observando a influência do tempo de cristalização na boa ordenação estrutural deste material, e evidenciou-se que em tempos mais curtos de cristalização, a Na-Mag sintetizada a 150 °C se mostrou amorfa, pois foi observada na região entre  $2\theta = 14$  a  $30^\circ$  a presença de um alto relevo característico de materiais amorfos (Figura 15 (a)). Somente com 40 h de tratamento hidrotérmico, a estrutura deste catalisador começou a apresentar vestígios da fase lamelar como evidenciado pelos índices  $d_{001}$  a  $2\theta = 5,7^\circ$ ,  $d_{20-2}$  a  $2\theta = 25,8^\circ$ ,  $d_{022}$  a  $2\theta = 26,8^\circ$  e  $d_{20-3}$  a  $2\theta = 28,2^\circ$ .

**Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de Na-Mag obtidos em diferentes tempos: (a) sintetizadas a 150 °C e (b) gráfico da cristalinidade em função do tempo.**



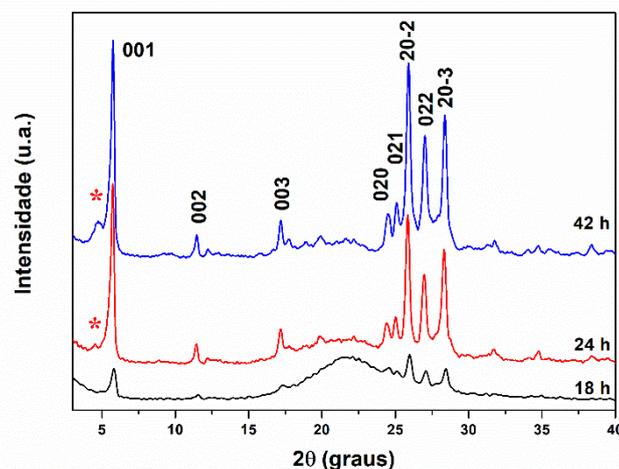
Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Como a Na-Mag tem a composição química de  $(\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2[\text{Si}_x\text{O}_{2x+2}]\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , a presença de espécies alcalinas no espaço interlamelar pode ser confirmada pela nitidez dos picos de difração (PÁL-BORBÉLY, AUROUX, 1995). A intensidade dos picos nos

difratogramas da Figura 15 aumentou gradualmente com o passar do tempo, apresentando ótima ordenação estrutural com 72 h de síntese (Figura 15 (a)) e os índices de Miller característicos desses materiais lamelares, além da alta intensidade do índice  $d_{001}$  a  $2\theta = 5,72^\circ$  e espaçamento basal de 1,55 nm. Evidenciou-se claramente a influência do tempo na boa ordenação estrutural da Na-Mag, ou seja, a cristalinidade aumentou com esta relação, pois quanto maior o tempo de tratamento hidrotérmico mais intensos foram os índices de difração, o que já era previsto. Ainda, tais resultados da cristalinidade em função do tempo foram calculados pela Equação 4.2 e ilustrados no gráfico da Figura 15 (b).

Os difratogramas da Figura 16 representam três Na-Mag sintetizadas com o mesmo procedimento anteriormente descrito. No entanto, aumentou-se a temperatura reacional para  $170^\circ\text{C}$  com variação de tempo de 18, 24 e 42 h. O DRX comprovou a formação de materiais estruturados a partir de 24 h com a obtenção dos oito picos de difração característicos da Na-Mag, mas também foi observado a formação de um pequeno ombro à esquerda da difração (001) em  $2\theta = 4,8^\circ$  (marcado com \*), atribuída à formação de outra fase durante a síntese hidrotérmica da Na-Mag, conhecida como keniaita. Além disso, o teor de keniaita aumentou com o aumento do tempo de reação, como evidenciado na Figura 16. Assim, os resultados apresentados são semelhantes aos relatados por Wang, Wang, Chang (2006), que evidenciaram que o aumento da temperatura pode induzir a formação de uma nova fase e que o efeito da temperatura na produção de Na-Mag é mais significativo do que o tempo e a concentração dos reagentes.

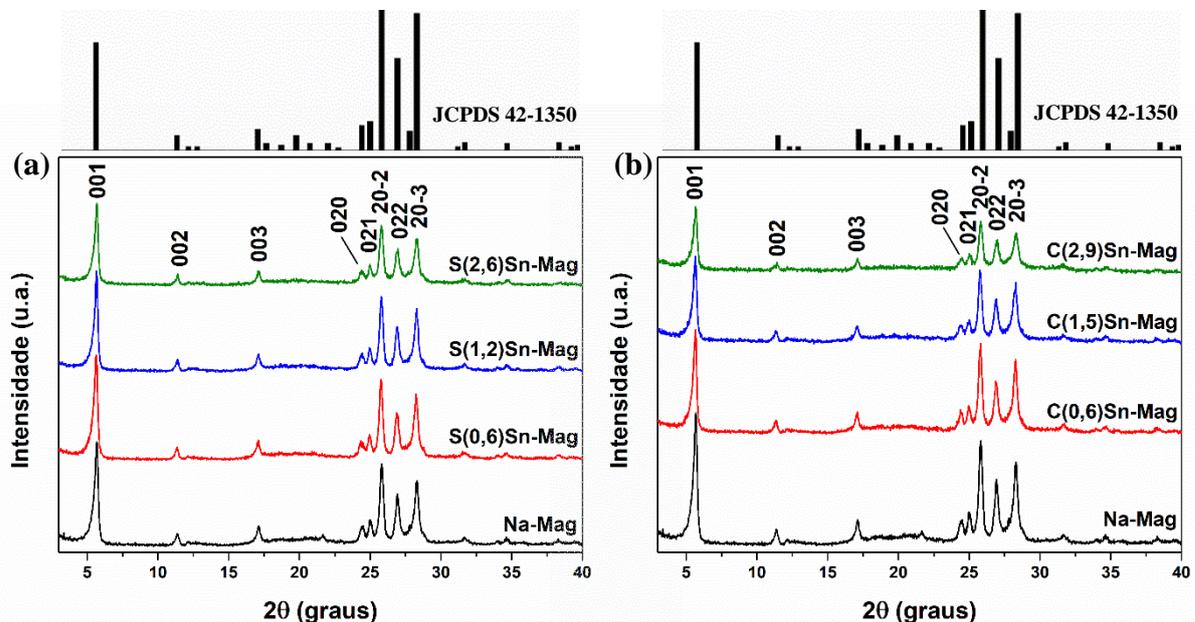
**Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de Na-Mag obtidos em diferentes tempos e sintetizadas a  $170^\circ\text{C}$ , \*Keniaita.**



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Baseado nos resultados de  $\text{C}$  apresentados anteriormente (Figura 15 (b)), com referência ao tempo de cristalização e a temperatura, foram realizadas seis sínteses, variando a fonte de estanho ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e a razão Sn/Si (0,003; 0,007; 0,015). Nos difratogramas da Figura 17, estão as amostras formadas com 72 h de síntese a  $150^\circ\text{C}$ , e os índices de difração se apresentaram com alta intensidade identificando a estrutura lamelar da Sn-Magadiíta (JCPDS 42-1350). Portanto, é possível obter a estrutura da Sn-Magadiíta ao utilizar o método de incorporação direta de estanho empregado neste trabalho, e os resultados do DRX não indicam a presença de contaminantes ou outras fases. É importante notar que a literatura indica que as sínteses de maior sucesso dos X-silicatos ( $X = \text{heteroátomo}$ ) são realizadas por impregnação ou troca iônica (KO *et al.*, 1999; OZAWA *et al.*, 2007; MOURA *et al.*, 2011; PIRES *et al.*, 2012; SUPRONOWICZ *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2015; WANG *et al.* 2017(b)). Isso se justifica pela possibilidade de ocorrer a formação de um precipitado do  $\text{SnO}_2$  durante a síntese (SUPRONOWICZ *et al.*, 2012), o que não foi observado.

Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de Sn-Magadiíta, com diferentes razões Sn/Si 0,003 – 0,007 – 0,015 e sintetizadas a  $150^\circ\text{C}$  por 72 h: (a) amostras sintetizadas com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ; (b) amostras sintetizadas com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Evidenciou-se na Figura 17 uma excelente ordenação estrutural de todas as amostras modificadas com Sn, indicando que a inserção deste metal preserva sua organização lamelar, pois se apresentaram com posição  $2\theta$  e índice  $d_{001}$  sem deslocamento significativo e similares valores do espaçamento basal, apresentando praticamente a mesma distância entre as lamelas,

em comparação a amostra Na-Mag (Tabela 1), podendo até sugerir que a substituição de átomos de Si por Sn foi eficaz. Esses resultados também foram relatados por Supronowicz e Roessner (2011) e Supronowicz *et al.* (2012) em seus estudos com silicatos lamelares modificados com heteroátomos. Adicionalmente, uma comparação das Figuras 17 (a) e 17 (b) mostrou claramente que as intensidades dos sinais são mais pronunciadas para os materiais obtidos utilizando  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  como precursor (ver Tabela 1), sugerindo que este levou a espécies mais cristalinas. Além disso, para todas as amostras, a cristalinidade diminuiu com o aumento da quantidade de Sn (Tabela 1), indicando que a incorporação do Sn afetou a estrutura da magadiíta (Apêndice A, Figura A1), ou seja, houve um decréscimo no alcance dos picos, conforme:  $\text{Sn/Si} (0,003) < \text{Sn/Si} (0,007) < \text{Sn/Si} (0,015)$ . Esse resultado também foi observado anteriormente para outros materiais de magadiítas modificadas com diferentes espécies metálicas (SUPRONOWICZ *et al.*, 2011; PIRES *et al.*, 2012; SUPRONOWICZ *et al.*, 2012; MOURA, PASTORE, 2014; PAZ *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017(b); ALMEIDA *et al.*, 2019).

**Tabela 1 - Espaçamento basal ( $\beta_{d001}$ ), cristalinidade (C) e percentual atômico das quantidades de Sn determinada por ICP OES dos S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag nas diferentes razões Sn/Si.**

Amostras	Sn/Si	$2\theta$ ( $^\circ$ ) <sup>a</sup>	$\beta_{d001}$ (nm) <sup>b</sup>	C (%) <sup>c</sup>	Teórico Sn (%) <sup>d</sup>	Experimental Sn (%) <sup>e</sup>
Na-Mag	-	5,68	1,55	100	-	-
S(0,6)Sn-Mag	0,003	5,62	1,57	96	1,45	0,57
S(1,2)Sn-Mag	0,007	5,65	1,56	94	2,86	1,24
S(2,6)Sn-Mag	0,015	5,67	1,56	67	5,51	2,55
C(0,6)Sn-Mag	0,003	5,65	1,56	83	0,59	0,66
C(1,5)Sn-Mag	0,007	5,64	1,57	62	1,45	1,56
C(2,9)Sn-Mag	0,015	5,66	1,56	40	2,86	2,97

<sup>a</sup> Corresponde ao índice (001).

<sup>b</sup>  $\beta_{d001}$  = espaçamento basal, calculado pela Lei de Bragg (Equação 4.1).

<sup>c</sup> C = cristalinidade, calculada no intervalo em  $2\theta$  de 23-30 $^\circ$  (Equação 4.2).

<sup>d</sup> Com base na composição do gel de síntese.

<sup>e</sup> Determinado por ICP OES.

Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

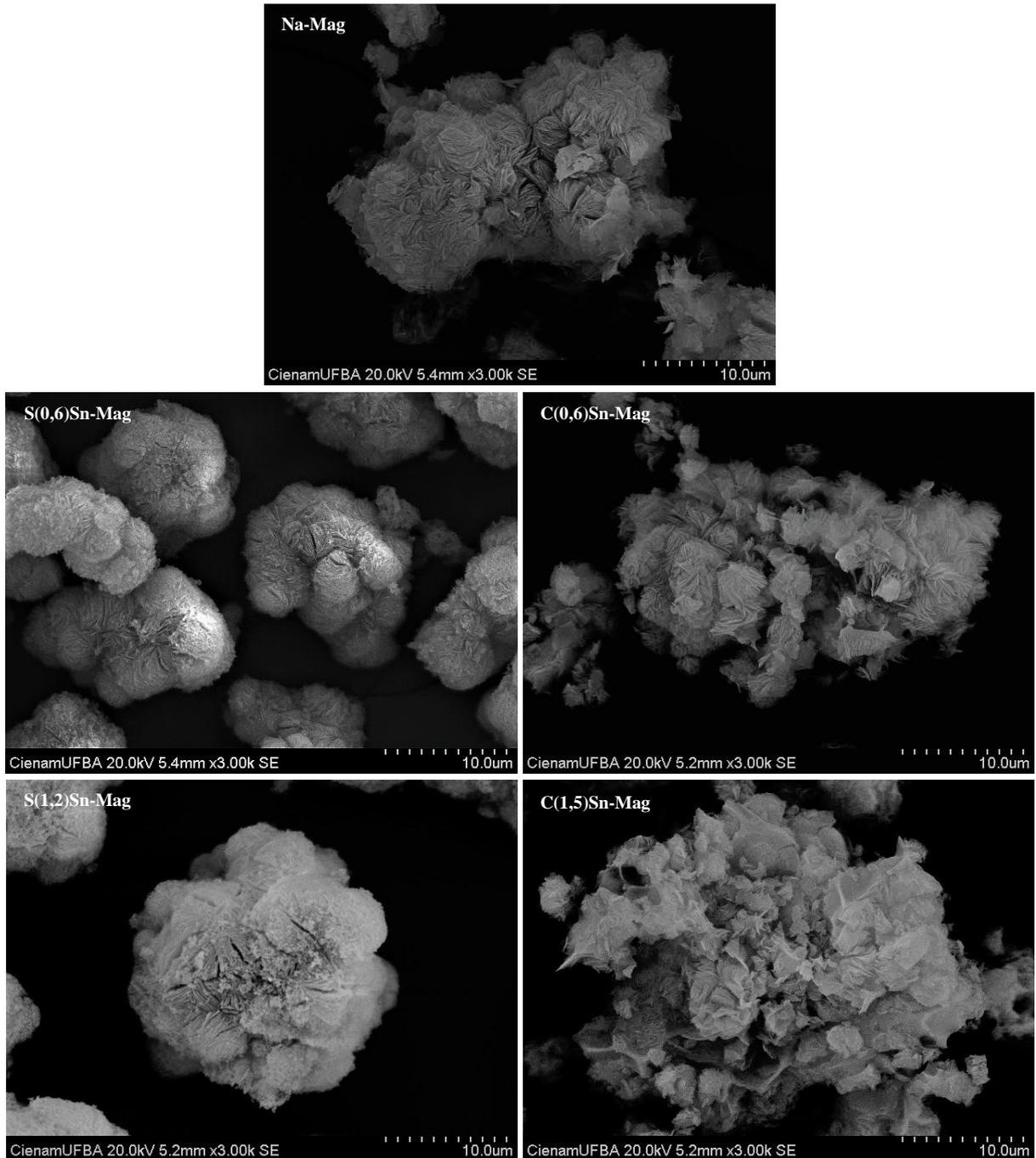
As quantidades de estanho nos materiais foram quantificadas por ICP OES (Tabela 1), e os valores determinados para as amostras preparadas com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  correlacionaram bem

com a quantidade teórica de Sn, como anteriormente indicada na literatura para a síntese direta de ilerita usando o mesmo precursor (SUPRONOWICZ *et al.*, 2011). Em contraste, para as amostras sintetizadas com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  como precursor, a quantidade de Sn foi menor do que a quantidade usada na síntese. Este comportamento pode ser explicado assumindo que durante a síntese, parte do Sn não foi incorporado para a formação da rede Si-O-Sn-O-Si devido às fracas interações entre as diferentes espécies no sistema. Assim, parte dele pode ter sido removido da superfície durante a lavagem da amostra ou permaneceu em suspensão, talvez devido à formação de oligômeros do Sn(IV) no meio aquoso (MENEGHETTI, MENEGHETTI, 2015) ou pelo processo de hidrólise, porém o último não é favorecido no pH empregado neste trabalho (SEBY *et al.*, 2001). É importante mencionar que a influência de diferentes fontes de alumínio (isopropóxido de alumínio, sulfato de alumínio e hidróxido de alumínio) sobre a inserção em magadiíta foi anteriormente investigada (BI *et al.*, 2012), e os resultados revelaram que a estequiometria dos materiais variou dependendo do precursor. No caso do sulfato de alumínio, a baixa quantidade de alumínio introduzido pôde ser justificada devido a uma complexação de  $\text{Al}^{3+}$  pelos ânions de sulfato impedindo a incorporação completa nas camadas do silicato.

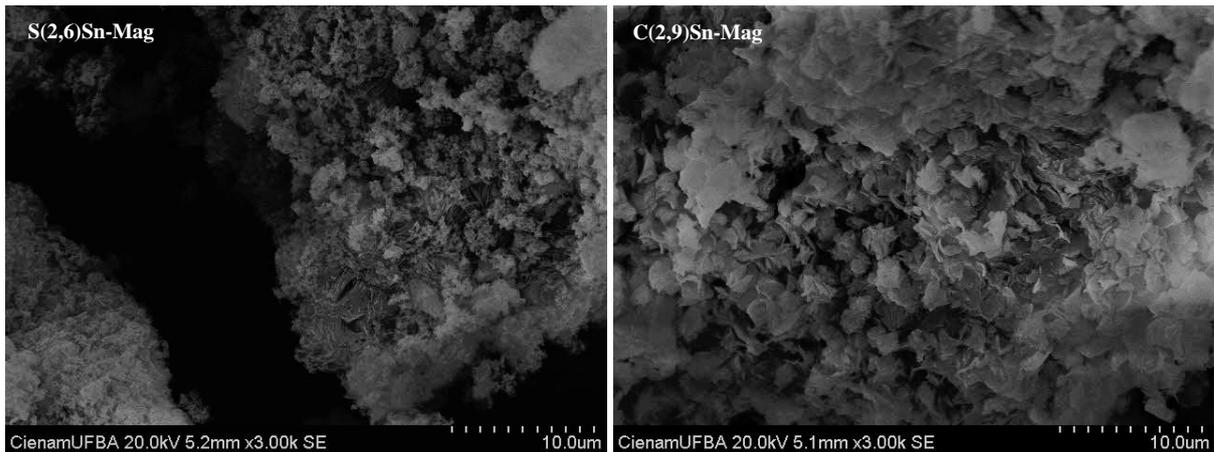
As micrografias dos materiais sintetizados hidrotermicamente obtidos por MEV são mostradas na Figura 18. É importante destacar que, neste trabalho, os resultados das micrografias corroboraram com a análise de difração de raios X, o que indicou a formação de materiais ordenados com alta pureza e a desorganização parcial das lamelas nos materiais com maior razão Sn/Si para ambos os precursores. Supronowicz *et al.* (2012) indicaram a presença de materiais amorfos na superfície, em suas sínteses com estanho na razão Sn/Si de 0,015. Para Na-Mag e C(x)Sn-Mag ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como precursor), observou-se a formação de aglomerados laminados semelhantes a rosetas (WANG, WANG, CHANG, 2006). As semelhanças nas imagens das amostras de Na-Mag e C(x)Sn-Mag sugeriram uma distribuição homogênea de Sn sobre o material, pois não se observou anomalias significativas em suas lamelas mesmo com toda incorporação proposta do estanho na rede. As amostras obtidas com o precursor  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  (S(x)Sn-Mag) exibiram uma morfologia diferente, caracterizada pela formação de estruturas lamelares em couve-flor (CHEN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2017(b)) e essa distinção pode estar relacionada às diferenças de solubilidade e estabilidade química das espécies formadas pela dissolução do precursor de Sn na síntese. Ainda, morfologias diferentes em tais precursores de Sn podem ter uma relação direta com o fato das diferenças de incorporação apresentadas (Tabela 1), e tal tendência foi observada também por Bi *et al.* (2012) que identificaram três diferentes morfologias devido às diferenças na incorporação de Al na magadiíta. Em suma, o emprego das diferentes fontes de Sn levou a efeitos diferentes com relação a incorporação e a

crystalinidade. Tais fatores podem ser determinantes, tanto para obter materiais com síntese controlada (principalmente, sem impurezas) como para aplicações em numerosas reações catalíticas.

**Figura 18** – Imagens das micrografias por MEV dos catalisadores: Na-Mag; S(x)Sn-Mag, amostras sintetizadas com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  em diferentes razões Sn/Si; C(x)Sn-Mag, amostras sintetizadas com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões Sn/Si.



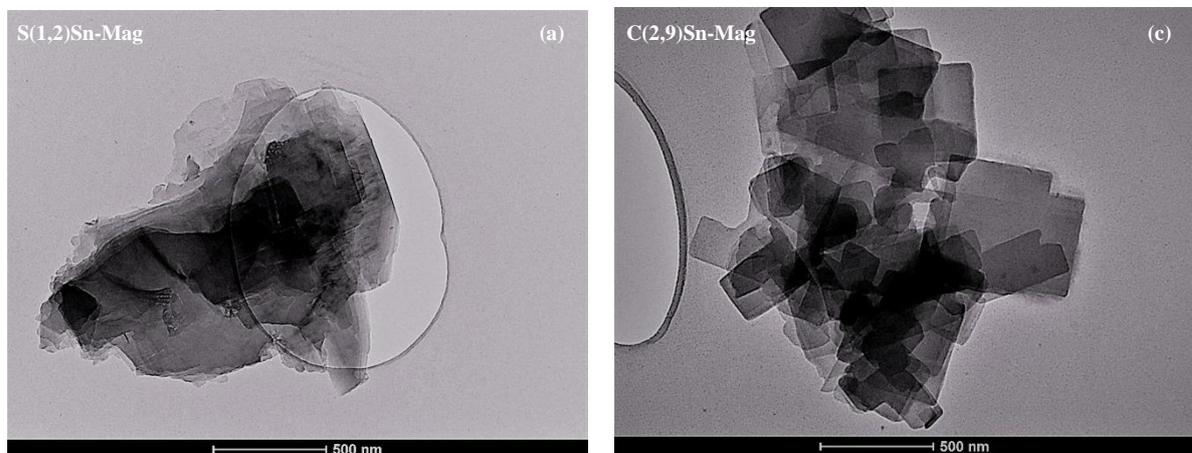
**Continua**



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

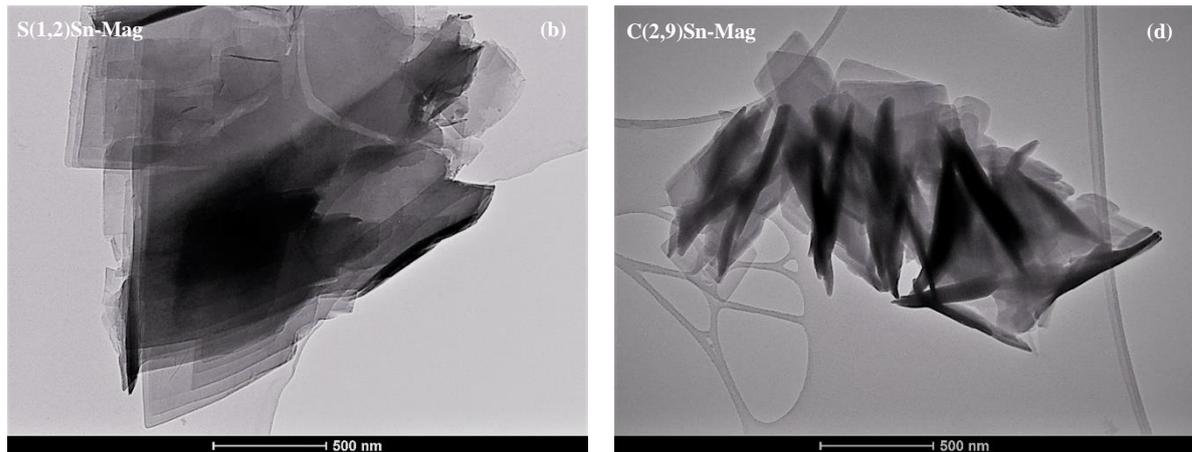
Nas imagens de S(1,2)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag (Figura 19), observou-se a formação de materiais com estruturas lamelares. Além disso, não foram observados pontos ou agregação, o que pode indicar a regularidade dos materiais. As micrografias de transmissão da amostra C(2,9)Sn-Mag exibiram placas menores e irregulares (Figuras 19 (c) e (d)), obtidas com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como precursor, do que a amostra S(1,2)Sn-Mag (Figuras 19 (a) e (b)), materiais sintetizados com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ; isso pôde sugerir que o tamanho das placas teve influência do ambiente coordenativo e das propriedades eletrônicas dos sítios de Sn, ou seja, parece que as amostras sintetizadas com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tiveram uma menor dispersão no material, conseqüentemente, amostras menos cristalinas e com maiores efeitos decorrentes de falhas de empilhamento.

**Figura 19 – Imagens das micrografias por MET dos catalisadores: (a) e (b) S(1,2)Sn-Mag, amostras sintetizadas com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ; (c) e (d) C(2,9)Sn-Mag, amostras sintetizadas com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**



Continua

## Conclusão

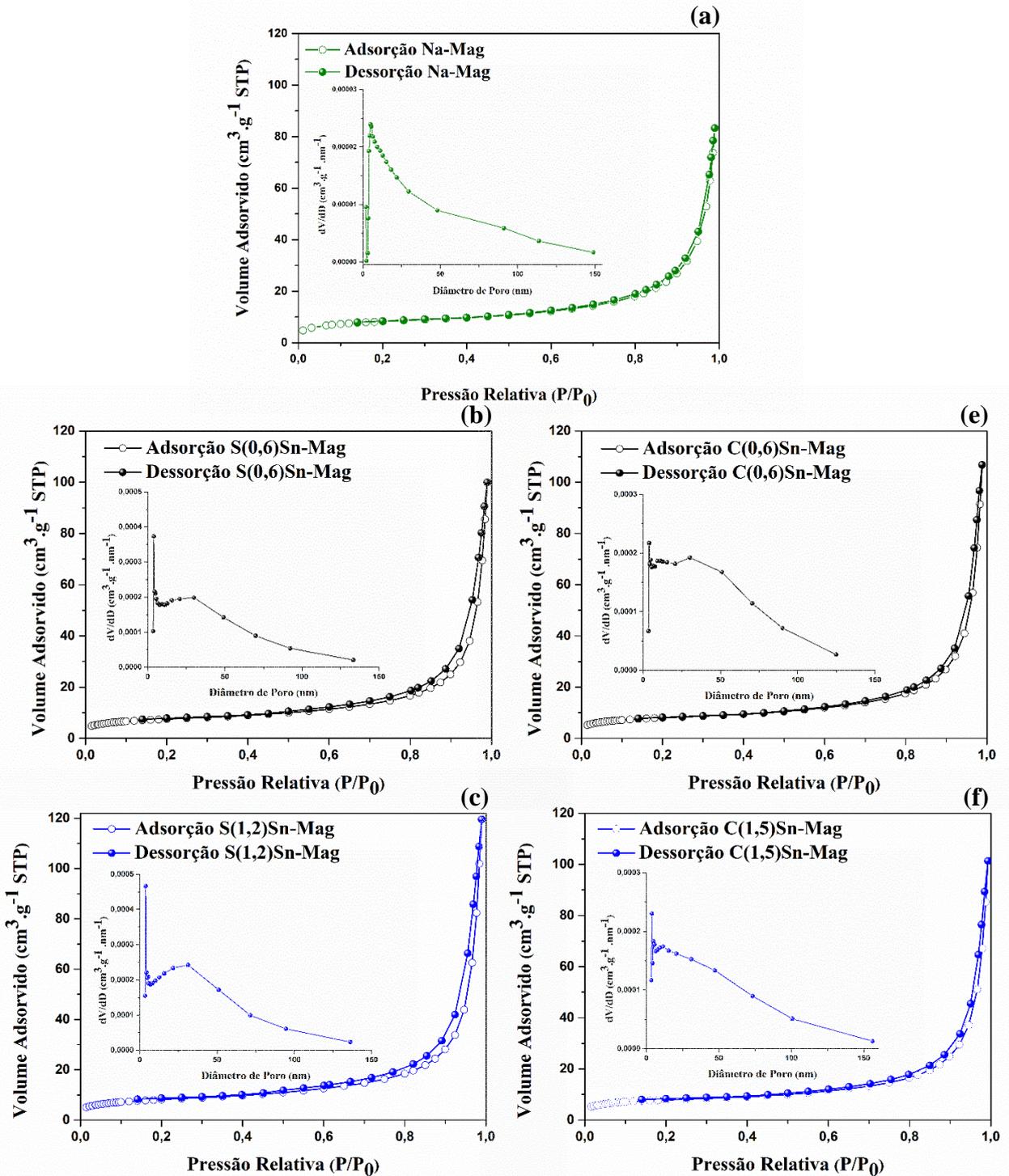


Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

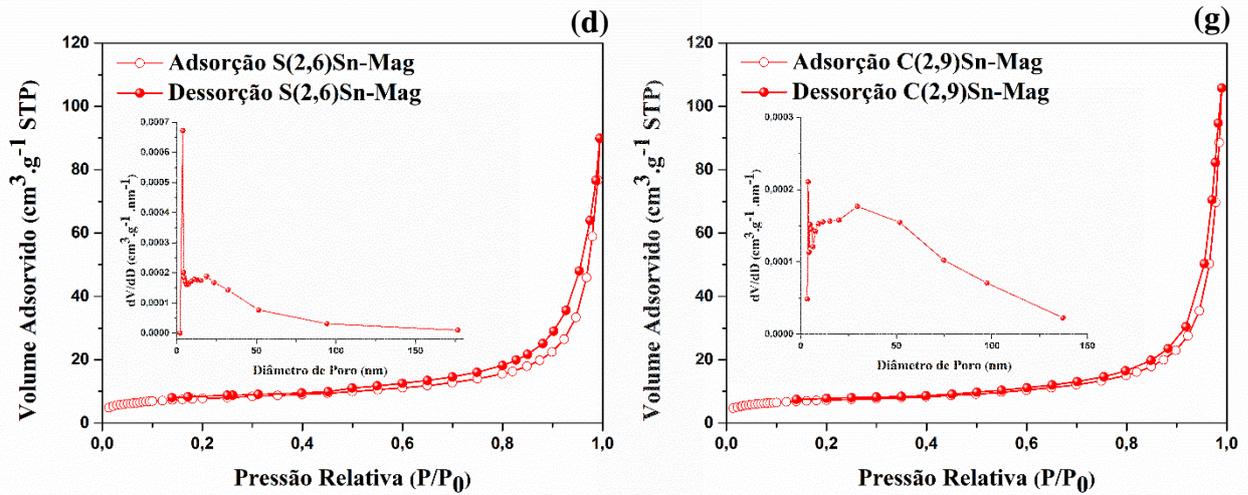
As curvas de distribuição de tamanho de poros calculadas pelo método BJH e as isotermas são mostradas na Figura 20 que, de acordo com a IUPAC, deram origem a isotermas de adsorção do tipo IV(a) e laço de histerese H3, o qual sugere que todos os sólidos sejam compostos de agregados de partículas semelhantes a placas. Assim sendo, percebeu-se que tanto o valor de volume de poros quanto o diâmetro de poros dos catalisadores aumentaram com a adição de Sn ao comparar com a Na-Mag. Estes resultados se correlacionam com os discutidos nos difratogramas de raios X, em que, para amostras com menor teor de estanho observou-se alta ordenação estrutural da difração  $d_{001}$  (Figura 17); já o aumento do teor de estanho levou à diminuição gradativa da intensidade no índice (001), comprovando a presença dos precursores na sílica. Esse fenômeno pode ser positivo, sugerindo que a presença do estanho é responsável pela formação de sítios ativos dentro da estrutura do catalisador, podendo melhorar o fenômeno de adsorção, ou negativo, quando a maior quantidade de estanho diminuiu a ordenação e o volume de poros (THOMMES *et al.*, 2015); neste caso, verificou-se diminuição da ordenação mas sem comprometimento do volume de poros nos catalisadores. Além disso, na Tabela 2, estão apresentados os resultados de área superficial específica, volume e diâmetro de poros para os diferentes catalisadores utilizados neste trabalho e observou-se que o aumento da quantidade de Sn não levou a alterações na área superficial específica. Em contrapartida, os valores de diâmetro de poros tenderam a aumentar com o aumento do teor de Sn nas amostras, corroborada pelo laço de histerese observado para todas as amostras na faixa de 0,5-1,0 da  $P/P_0$  devido à condensação capilar em altas pressões relativas (SUPRONOWICZ *et al.*, 2012; THOMMES *et al.*, 2015). Isto é, estas histereses foram causadas, provavelmente, pelo alargamento dos poros, o que levou à condensação capilar com o aumento progressivo da pressão relativa,

ocasionando a predominância de meso- (poros de larguras entre 2 e 50 nm) e macroporosidade (poros com larguras superiores a 50 nm) (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 20 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e distribuição de tamanho de poros das amostras (a) Na-Mag e Sn-Magadiíta: amostras sintetizadas com  $Na_2SnO_3$  nas razões Sn/Si de 0,003, 0,007 e 0,015 (b), (c) e (d), respectivamente; amostras sintetizadas com  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  nas razões Sn/Si de 0,003, 0,007 e 0,015 (e), (f) e (g), respectivamente.



Continua



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Tabela 2 - Resultados das análises das isothermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  dos materiais estudados.

Amostras	Sn/Si	$a_s^a$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p^b$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$D_p^c$ (nm)
Na-Mag	-	29	0,127	22
S(0,6)Sn-Mag	0,003	27	0,154	28
S(1,2)Sn-Mag	0,007	30	0,185	29
S(2,6)Sn-Mag	0,015	29	0,137	28
C(0,6)Sn-Mag	0,003	30	0,164	29
C(1,5)Sn-Mag	0,007	30	0,154	31
C(2,9)Sn-Mag	0,015	27	0,162	34

<sup>a</sup>  $a_s$  = área superficial específica, calculada pelo método BET.

<sup>b</sup>  $V_p$  = volume de poro, calculado pelo método BJH.

<sup>c</sup>  $D_p$  = diâmetro de poro, calculado pelo método BJH.

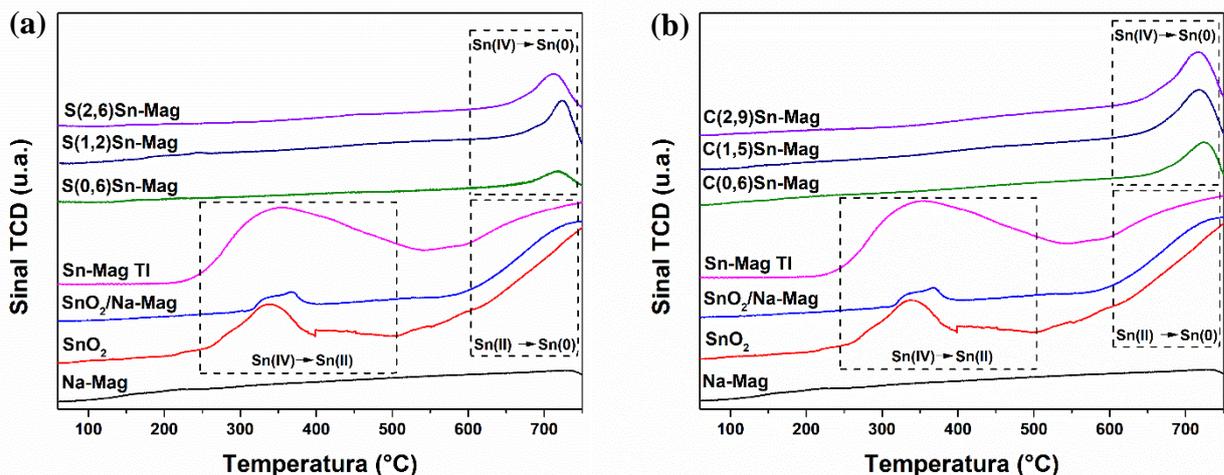
Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

## 5.2 Determinação da estrutura molecular da Sn-Magadiíta e sua interação com o suporte

Os perfis de TPR- $H_2$  das amostras de magadiítas modificadas com diferentes concentrações de Sn,  $SnO_2$  puro, Na-Mag, uma mistura de  $SnO_2/Na-Mag$  e Sn-MagTI, magadiíta modificada por troca iônica foram analisados no intuito de esclarecer a natureza das

espécies de estanho envolvidas. Além disso, mostraram bastante semelhança aos perfis obtidos por Supronowicz *et al.* (2012) em seus materiais com Sn, com exceção da Na-Mag, para a qual não se observou nenhum sinal em  $\sim 327$  °C. Na Figura 21, observou-se que as amostras com SnO<sub>2</sub> e Sn-MagTI foram reduzidas em um processo de dois passos, o aparecimento de um sinal em  $\sim 339$  °C que pode ser relacionado com a redução de Sn(IV)  $\rightarrow$  Sn(II) e outro sinal em  $\sim 750$  °C que pode ser devido à redução de Sn(II)  $\rightarrow$  Sn(0) (AUROUX, SPRINCEANA, GERVASINI, 2000; HANEDA *et al.*, 2001). Ainda, com a amostra SnO<sub>2</sub>/Na-Mag verificou-se o mesmo processo de dois passos, porém no primeiro sinal há possível presença de ambos estados redutivos Sn(IV)  $\leftrightarrow$  Sn(II), o que justifica o aparecimento de dois sinais intercalados pela formação de interações com o SnO<sub>2</sub> na rede da Na-Mag (SHAH *et al.*, 2007).

**Figura 21 - Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras de óxido de estanho puro, SnO<sub>2</sub>/Na-Mag, Na-Mag, Sn-MagTI, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag: (a) amostras sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> nas razões Sn/Si de 0,003, 0,007 e 0,015; (b) amostras sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O nas razões Sn/Si de 0,003, 0,007 e 0,015.**

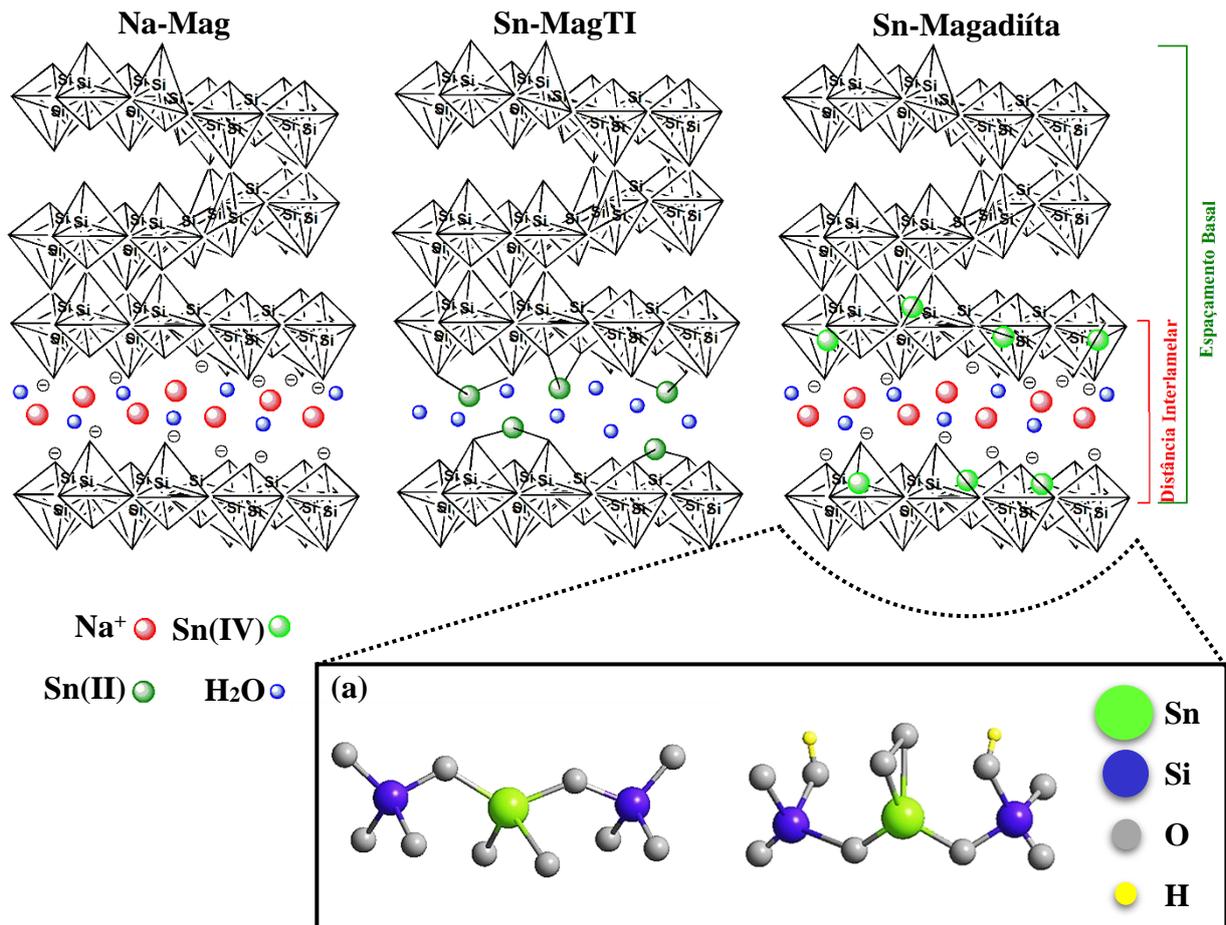


Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

O único sinal que reflete o consumo de hidrogênio em  $\sim 730$  °C foi visto para todas as amostras modificadas com Sn, tanto para S(x)Sn-Mag quanto para C(x)Sn-Mag, e pode ser atribuído à redução de Sn(IV)  $\rightarrow$  Sn(0) em uma única etapa, confirmando, assim, que este processo é cineticamente mais favorável em temperaturas acima de 527 °C (HANEDA *et al.*, 2001). Devido a este fato, inferiu-se que a introdução do estanho na estrutura trouxe maior covalência à rede, assim como ficou evidente a predominância do Sn(IV) e a substituição isomórfica de alguns átomos de silício por estanho. É importante notar que este padrão de redução é completamente diferente daqueles observados para o SnO<sub>2</sub> puro, a mistura física SnO<sub>2</sub>/Na-Mag e Sn-MagTI (obtida por troca iônica), indicando fortemente que o Sn está em ambientes químicos completamente diferentes nos dois conjuntos de amostras (S(x)Sn-Mag e

C(x)Sn-Mag); na Figura 22, foram propostos modelos para espécies de Sn(IV) (Figura 22 (a), baseada em LÁZÁR *et al.*, 1997) e diferentes esquemas de coordenação das espécies de Sn na estrutura da magadiíta, o que podem levar a mudanças estruturais distintas.

**Figura 22 – Esquemas relacionados ao tipo de síntese e a coordenação dos precursores de Sn na magadiíta; (a) estruturas propostas para espécies de Sn(IV) obtidas no âmbito da Sn-Magadiíta.**

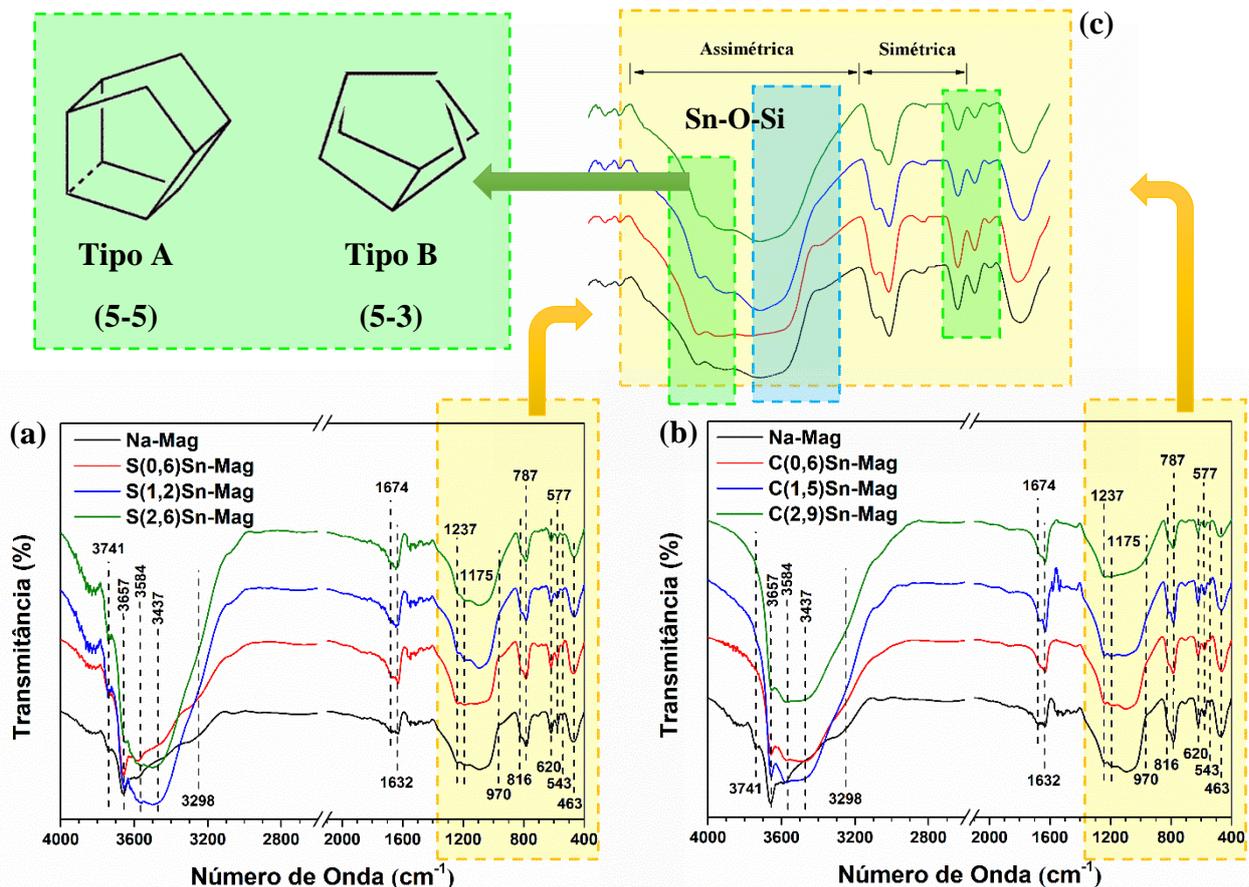


Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Todos os espectros de IV-médio foram registrados nas regiões da frequência de grupo ( $4000-1200\text{ cm}^{-1}$ ) e na região da impressão digital ( $1200-600\text{ cm}^{-1}$ ), e exibem bandas típicas correspondentes a várias vibrações Si-O-Si ou Sn-O-Si, relacionadas a vibrações internas da estrutura  $\text{TO}_4$  (T = Si ou Sn) ou T-O-T, comum a todas as zeólitas ou estanossilicatos em termos de tetraedros e algumas unidades de construção secundária, como estruturas anelares. As principais bandas de absorção observadas nos espectros da Figura 23 são destacadas na Tabela B1 (Apêndice B: Resultados de FTIR e Raman) com suas atribuições de acordo com a literatura (JACOBS, BEYER, VALYON, 1981; JANSEN, GAAG, BEKKUM, 1984; SZOSTAK, NAIR, THOMAS, 1987; GARCÉS *et al.*, 1988; KO *et al.*, 1999; MOURA *et al.*, 2011; PIRES,

OLIVEIRA JR., AIROLDI, 2012; SUPRONOWICZ *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2017(b)). Ainda, os espectros referenciados são semelhantes aos registrados para magadiítas modificadas com diferentes fontes metálicas, Mn (KO *et al.*, 1999), Al (MOURA *et al.*, 2011), Ti (PIRES, OLIVEIRA JR., AIROLDI, 2012), Zn (CHEN *et al.*, 2014), V (WANG *et al.*, 2017(b)), e interpretados por analogia, principalmente, pelos estudos de Supronowicz *et al.* (2012), em seus materiais com estanho. É interessante relatar que mesmo após a adição dos precursores de estanho os espectros exibiram semelhanças, comparados com a Na-Mag, sugerindo a possível existência de anéis de cinco membros em suas estruturas.

**Figura 23 - Espectros de IV-médio da Na-Mag e dos diferentes catalisadores S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag: (a) amostras sintetizadas com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ; (b) amostras sintetizadas com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; (c) ampliação na região da impressão digital exibindo bandas correspondentes a ligação Sn-O-Si e diferentes formações de blocos com anéis de cinco membros presentes em zeólitas e silicatos em folha.**



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

As bandas de absorção observadas na região entre 4000 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  são devidas aos modos de estiramento de moléculas de água (SILVA *et al.*, 2013) ou deformações vibracionais de grupos SiOH que começam a se formar por ligações de H (MOURA *et al.*, 2011; PAZ, MUNSIGNATTI, PASTORE, 2016). As bandas de 3741, 3657, 3584, 3437 e 3298  $\text{cm}^{-1}$  são

mais definidas no espectro da Na-Mag e, com o aumento da quantidade de estanho, percebe-se uma intensificação e um acentuado alargamento nesta região, sugerindo a modificação da natureza dos grupos silanóis e na interação com a água (MOURA *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2013; PAZ, MUNSIGNATTI, PASTORE, 2016; ALMEIDA *et al.*, 2019). Corroborando estas observações, a presença de bandas de absorção em  $\delta$  1674  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta$  1632  $\text{cm}^{-1}$  em Na-Mag, atribuída à deformação de moléculas de água interagindo com cátions ou em ligações de hidrogênio, são mais definidas e intensas com o incremento da quantidade de estanho, sugerindo a formação de diferentes sítios capazes de interagir com a água (MOURA *et al.*, 2011; PAZ, MUNSIGNATTI, PASTORE, 2016; WANG *et al.*, 2017(b); ALMEIDA *et al.*, 2019).

As bandas de absorção dos diferentes modos vibracionais dos espectros analisados na região da impressão digital (Figura 23), podem ser atribuídas da seguinte maneira: entre 1400-850  $\text{cm}^{-1}$  devido as vibrações de estiramento assimétrico ( $v_{as}$ ), de 850-600  $\text{cm}^{-1}$  para estiramento simétrico ( $v_s$ ) (SZOSTAK, NAIR, THOMAS, 1987) e de  $\sim$ 600-400  $\text{cm}^{-1}$  para modos de flexão ou dobramento ( $\delta$ ) (MOURA *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2017(b)), das ligações de Si-O-Si ou Sn-O-Si. A presença de duas bandas definidas em 1237 e 1172  $\text{cm}^{-1}$  são semelhantes às bandas características de zeólitas contendo blocos estruturais construídos com anéis de cinco membros das unidades  $\text{SiO}_4$ , incluindo as mordenitas e os materiais do tipo pentasil (JACOBS, BEYER, VALYON, 1981). Jansen, Gaag, Bekkum (1984) mostraram que para as zeólitas do tipo pentasil e estruturas de silicato de metais alcalino em camadas, como a Na-Mag, as bandas a 1210 e 1175  $\text{cm}^{-1}$  sugerem a presença de estruturas constituídas em blocos de anéis de cinco membros (Figura 23 (c), quadro verde). Ainda, Garcés *et al.* (1988), confirmaram em seus espectros de IV-médio das  $v_{as}$  as bandas que vão de 1237-1175  $\text{cm}^{-1}$  como características da estrutura Na-Mag constituída hipoteticamente em folhas com quatro anéis de cinco membros.

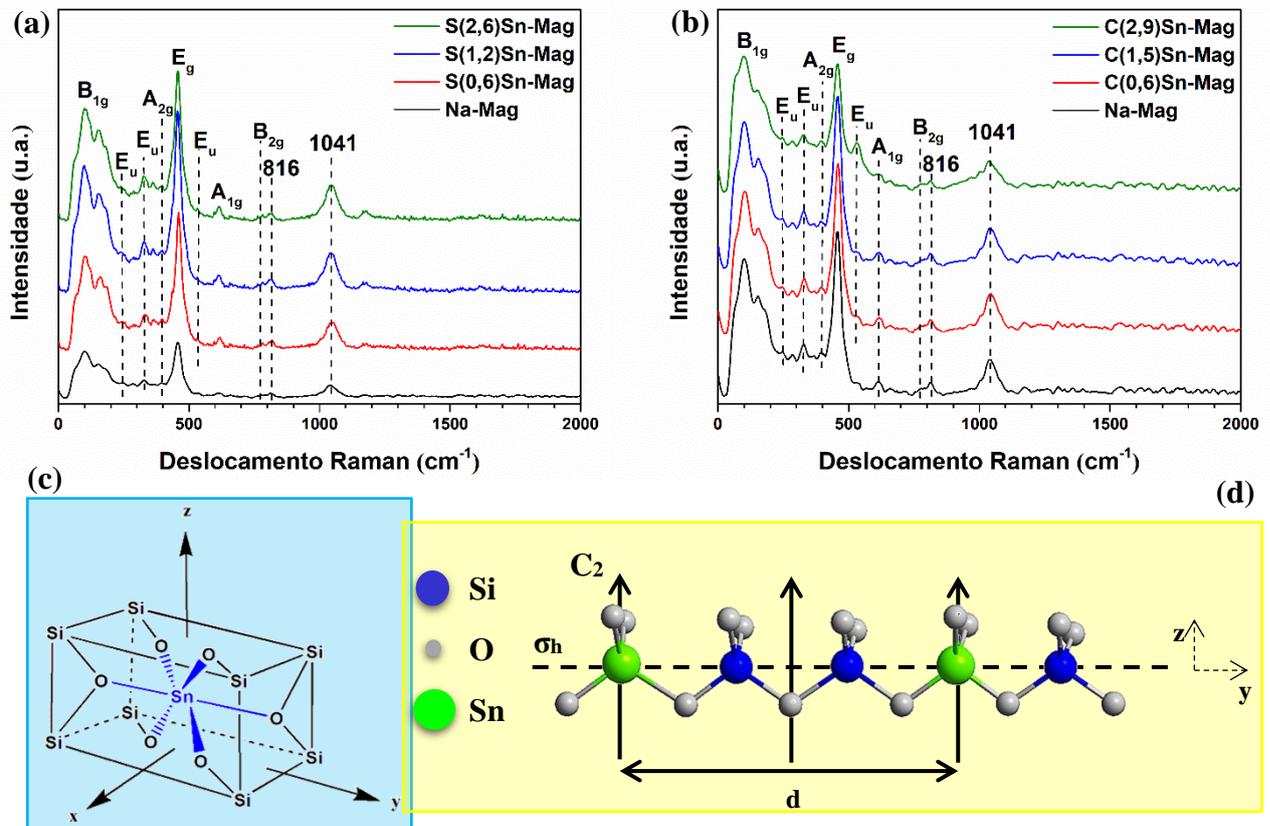
Do amplo conjunto de três bandas atribuídas às  $v_{as}$  (Figura 23 (c)), o ombro observado na região  $\sim$ 1100-850  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 23 (c), quadro azul) é relacionado as vibrações T-O-Si, o que sugere a presença da ligação Sn-O-Si na estrutura da magadiíta (SZOSTAK, NAIR, THOMAS, 1987; PIRES, OLIVEIRA JR., AIROLDI, 2012; WANG *et al.*, 2017(b); SUPRONOWICZ *et al.*, 2012). Também se observou vibrações típicas da magadiíta entre 900 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , a combinação de duas bandas em 816 e 787  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos de vibração de alongamento simétrico dos grupos Si-O-Si. Tais bandas também foram relatadas por Moura *et al.* (2011) em 821 e 789  $\text{cm}^{-1}$ , Chen *et al.* (2014) em 780  $\text{cm}^{-1}$  e Wang

*et al.* (2017(b)) em 816 e 784  $\text{cm}^{-1}$ , nos seus estudos com magadiítas modificadas com heteroátomos.

Jansen, Gaag, Bekkum (1984) também mostraram que zeólitas que possuem estruturas com blocos de anéis de cinco membros também produzem bandas na região entre 650 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e que foi confirmado nos espectros da Figura 23; ao modo de alongamento simétrico dos anéis apresentado a 620  $\text{cm}^{-1}$ , presentes na estrutura lamelar da magadiíta, e ao modo de deformações simétricas *bending* ( $\delta_s$ ) Si-O-Si em 577 e 543  $\text{cm}^{-1}$ , o que sugerem a presença da combinação de blocos do tipo A, com duas faces paralelas de anéis com cinco membros, e de blocos do tipo B, com quatro faces de anéis com cinco membros, como mostrado na Figura 23 (c), quadro verde. Provavelmente, esses resultados comprovam a presença desses blocos anelares também nas estruturas de magadiítas contendo Sn, uma vez que bandas de absorção em 1237, 1175, 620, 577 e 543  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 23 e Tabela B1 (Apêndice B)) têm uma contrapartida óbvia nos padrões dos espectros dos materiais referenciados, o que parecem ser peculiares a essas estruturas de silicatos. Por último, a banda a 463  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos modos de flexão de Si-O-Si (WANG *et al.*, 2017(b)) e O-Si-O (CHEN *et al.*, 2014).

Diante do exposto, estudos de espectroscopia Raman realizados em zeólitas propuseram que sinais observados entre 300 a 600  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados a sistemas que contêm principalmente estruturas anelares (DUTTA, SHIEH, PURI, 1988), fato que corrobora com os resultados encontrados nos espectros de IV da Figura 23. Sendo assim, todos os espectros Raman (Figura 24) dos materiais estudados apresentaram sinais que puderam ser correlacionados com estruturas formadas tanto com anéis de cinco quanto de seis membros confirmados pela presença de sinais em torno de 380 a 480  $\text{cm}^{-1}$  (DUTTA, SHIEH, PURI, 1988; YU *et al.*, 2001). Além disso, os espectros Raman dos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, que foram descritos pela primeira vez aqui, são apresentados na Figura 24, e observou-se os deslocamentos em 460, 619 e 777  $\text{cm}^{-1}$  relacionados aos modos vibracionais  $E_g$ ,  $A_{1g}$  e  $B_{2g}$ , respectivamente, todos ativos no Raman e característicos da estrutura rutilo tetragonal (Figura 24 (c)). Estas inferências foram confirmadas com base na célula unitária da estrutura típica do  $\text{SnO}_2$  (rutilo tetragonal – fase mais estável) pertencente ao grupo de pontos  $D_{4h}^{14}(\text{P}4_2/\text{mnm})$  (KATIYAR *et al.*, 1971; MERLE *et al.*, 1980). Nesta estrutura, os átomos de Sn estão rodeados por um octaedro de oxigênios ligeiramente distorcido, dois dos íons  $\text{O}^{2-}$  mostrados na Figura 24 (c) residem inteiramente dentro da célula unitária, enquanto os outros quatro ficam em posições de uma face compartilhada, e com um plano basal retangular de  $\frac{1}{4}$  de oito átomos de Si.

Figura 24 - Espectros Raman das amostras de Na-Mag e das diferentes amostras com os precursores de Sn: (a) sintetizadas com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ; (b) sintetizadas com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; (c) estrutura rutilo tetragonal; (d) operações de simetria do grupo de pontos  $\text{C}_{2h}$  da estrutura em ziguezague O-Sn-O-Si no plano (zy).



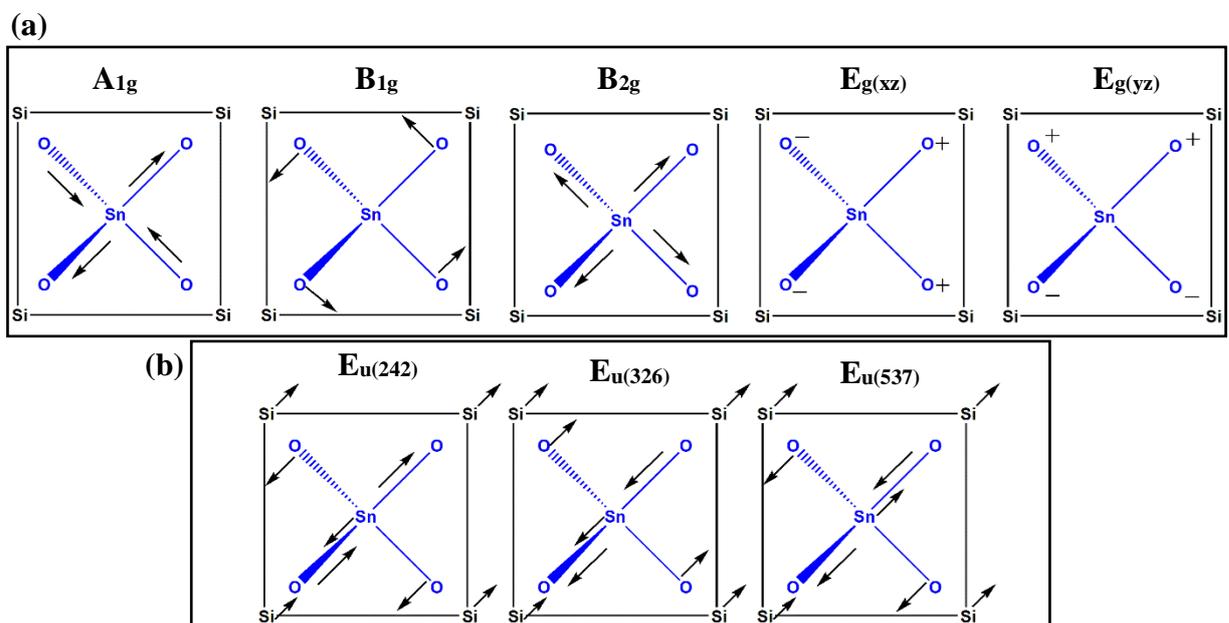
Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Considerando a magadiíta pertencendo ao grupo de pontos  $\text{C}_{2h}$  e retículo de Bravais tipo monoclinico (OLIVEIRA *et al.*, 2015), onde  $\text{C}_2$  é o eixo de rotação binário e o índice h significa que a cadeia está no plano horizontal, no sentido que o eixo principal de rotação da molécula é perpendicular a ele; e, corroborando com o Teoria de Grupo, dos modos vibracionais internos e externos da célula unitária dentro de um cristal (MIECZNIKOWSKI, HANUZA, 1985), para um melhor entendimento da simetria das cadeias dos átomos de Si, O e Sn que compõem os catalisadores Sn-Mag, foi levado em consideração que estes átomos estão em ziguezague num plano (Figura 24 (d)), com operações de simetria E,  $\text{C}_2$  e  $\sigma_h$ , correspondente ao grupo de pontos  $\text{C}_{2h}$ , com um centro de inversão (i) no eixo de ordem  $\text{S}_n$  para  $n=2$ . Ainda de acordo com a Teoria de Grupo, foram considerados os modos vibracionais ópticos típicos do  $\text{SnO}_2$ , contidos em sua célula unitária identificados como:  $\Gamma = \text{B}_{1g}(\text{R}) + \text{E}_u(\text{IV}) + \text{E}_u(\text{IV}) + \text{A}_{2g}(\text{S}) + 2\text{E}_g(\text{R}) + \text{E}_u(\text{IV}) + \text{A}_{1g}(\text{R}) + \text{B}_{2g}(\text{R})$ , em que quatro são modos ativos no Raman (R), três modos não degenerados e um duplamente degenerado; um modo ativo no infravermelho (IV) triplamente degenerado e um modo silencioso (S) (KATIYAR *et al.*, 1971;

KIM, RIU, 2014). Com isso, observou-se que as posições e formas dos sinais para as amostras S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag são praticamente inalteradas em comparação àquelas observadas para Na-Mag, e tais modos foram relacionados aos sinais em  $101\text{ cm}^{-1}$ ,  $242\text{ cm}^{-1}$ ,  $326\text{ cm}^{-1}$ ,  $393\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}$ ,  $537\text{ cm}^{-1}$ ,  $619\text{ cm}^{-1}$  e  $777\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (MERLE *et al.*, 1980; SERGENT *et al.*, 2007; KIM, RIU, 2014; SILVA *et al.* 2015).

Nos modos ativos Raman, os átomos de oxigênio vibram enquanto os átomos de Si e Sn estão em repouso; os modos não degenerados  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$  vibram no plano perpendicular ao eixo z, enquanto o modo  $E_g$  (duplamente degenerado) vibra na direção do eixo z, de acordo com a Figura 25 (a); O modo  $B_{1g}$  consiste na rotação dos átomos de oxigênio em torno do eixo z, com os seis átomos de oxigênio do octaédrico participando da vibração. Já os modos ativos  $E_u$  no (IV), ambos os átomos de oxigênio, Sn e Si vibram no plano perpendicular ao eixo z (Figura 25 (b)). O modo (S)  $A_{2g}$  corresponde a vibração dos átomos envolvidos no plano perpendicular à direção do eixo z (MERLE *et al.*, 1980; MIECZNIKOWSKI, HANUZA, 1985; KIM, RIU, 2014). Por último, os sinais em  $816$  e  $1041\text{ cm}^{-1}$  relacionaram-se às vibrações de alongamento simétrico e assimétrico da ligação T-O-T, respectivamente; e nos espectros a  $\nu_{as}$  em  $1041\text{ cm}^{-1}$  das ligações Si-O(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-Na<sup>+</sup> foram se intensificando, provavelmente pelas vibrações dos grupos Sn-O-Si que foram se formando junto com a presença estrutural de moléculas de água nas lamelas dos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag (KNOPS-GERRITS *et al.*, 1997; EYPERT-BLAISON *et al.*, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2015).

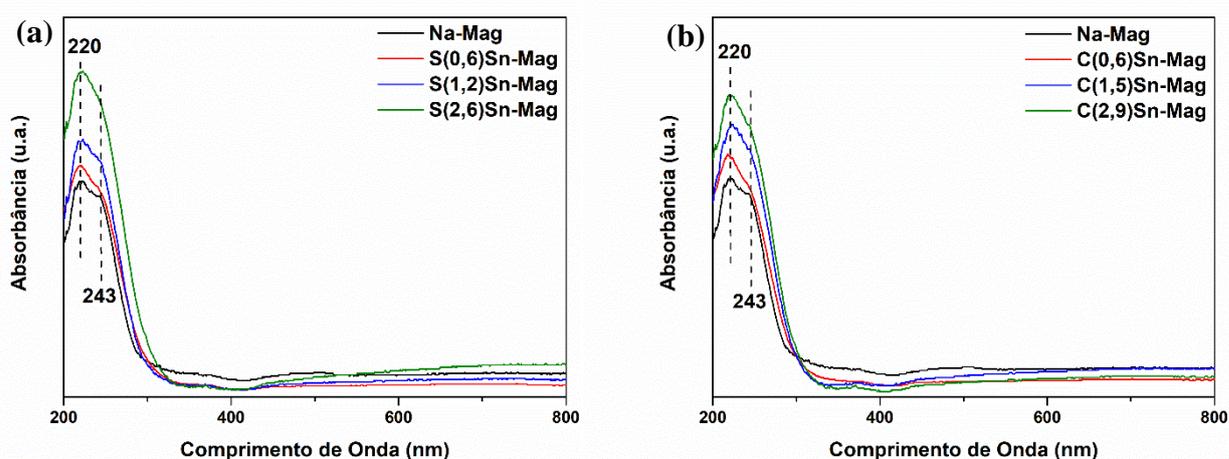
**Figura 25 – Representação esquemática dos deslocamentos atômicos identificados nos espectros Raman das amostras com os diferentes precursores de Sn: (a) modos ativos no Raman; (b) modos ativos no (IV).**



Fonte: baseada em MERLE *et al.* (1980) e KIM, RIU (2014).

Diante do que foi abordado, considerando as isotermas de TPR-H<sub>2</sub>, os espectros de FTIR e Raman, foi possível estabelecer ideias sobre os tipos de ligações envolvidas entre os precursores de Sn e o suporte, diferentes esquemas de coordenação das espécies de Sn<sup>4+</sup> na estrutura da magadiíta, da possível determinação da fase mais estável e algumas operações de simetria envolvidas nos diferentes materiais em estudo. Os espectros da Figura 26, apresentam-se como fundamentais para complementação do entendimento a nível eletrônico dos possíveis efeitos causados pelas alterações nas energias dos orbitais *d* do Sn que podem ser relacionados com os átomos a ele ligados, pelos comprimentos de onda das bandas de absorção, e, assim, conseguir posteriormente correlacionar sua reatividade. Desta forma, observou-se apenas bandas de absorção na região do ultravioleta (200-380 nm), menores que 350 nm, intensas e que estão relacionadas com as transições permitidas (ou seja, possibilidade da ocorrência de saltos eletrônicos determinados pelas regras de seleção de spin e de Laporte), denominadas bandas de transferência de carga (TC) (SCHMAL, 2011; HOUSECROFT, SHARPE, 2013). Estas resultam do processo de redistribuição da densidade de carga entre os átomos de oxigênios ligados diretamente ao Sn e que podem resultar da TC dos oxigênios para o Sn ou do Sn para os oxigênios. Ainda, elas são permitidas tanto pelas regras de seleção de spin quanto por Laporte, o que justifica suas intensidades (SCHMAL, 2011).

**Figura 26 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis (200-800 nm): (a) Na-Mag e S(x)Sn-Mag com diferentes proporções Sn/Si obtidas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>; (b) Na-Mag e C(x)Sn-Mag com diferentes proporções Sn/Si obtidas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.**



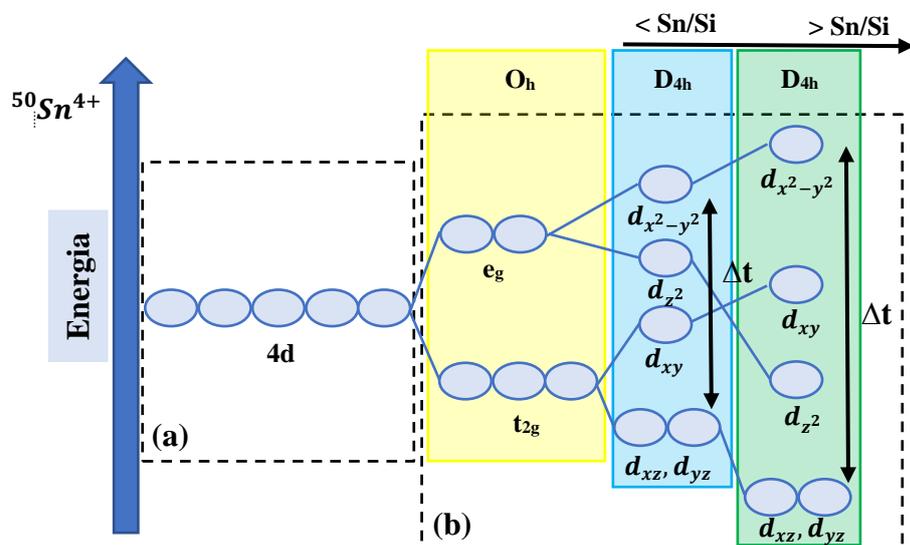
Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Os espectros (Figura 26) confirmaram a ausência de SnO<sub>2</sub> nos materiais, porque este óxido exibe uma banda de absorção intensa e larga em 300 nm (máximo), que é atribuída à

coordenação octaédrica de Sn na rede; ainda, observou-se uma intensa absorção em 220 nm que sugere a presença de espécies de Sn tetragonais dispersas no material (SAMANTA *et al.*, 2004; FAN *et al.*, 2008). Além disso, uma banda mais estreita e menos intensa com um máximo de ~243 nm (Figura 26) atribuída à transição eletrônica de  $O^{2-}$  para  $Sn^{4+}$ , quando o Sn está presente nos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag (SAMANTA *et al.*, 2004; FAN *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2016), o que pode sugerir uma maior eletropositividade do  $Sn^{4+}$  em S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag e uma menor eletropositividade em S(2,6)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag devido a maior quantidade de Sn causando uma distribuição na TC de  $O^{2-}$  para  $Sn^{4+}$ , tornando-os menos reativos. Entende-se, assim, que o  $Sn^{4+}$  tem forte interação com os íons  $O^{2-}$  e por causa desta forte interação (Sn-O), os elétrons de ligação estão, principalmente, ao redor dos núcleos dos oxigênios (espécie aniônica) enquanto os núcleos de estanho atuam como centros de carga positiva localizada (espécie catiônica) nos sistemas em estudo (NASRESFAHANI, SAFAIEE, SHEIKHI, 2018).

Ainda, considerando essas ideias de níveis energéticos, levando como base as teorias do orbital molecular e de campo cristalino, junto aos resultados anteriormente apresentados nos espectros Raman e UV-Vis, os cinco orbitais  $d$  do átomo de Sn, na estrutura do tipo rutilo tetragonal (Figura 24 (c)) apresentada pelos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, provavelmente desdobram-se em quatro níveis energéticos no campo cristalino  $D_{4h}$ , os modos não degenerados  $A_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ),  $B_{1g}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) e  $B_{2g}$  ( $d_{xy}$ ) e o modo  $E_g$  (duplamente degenerado,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ), como esquematizado na Figura 27.

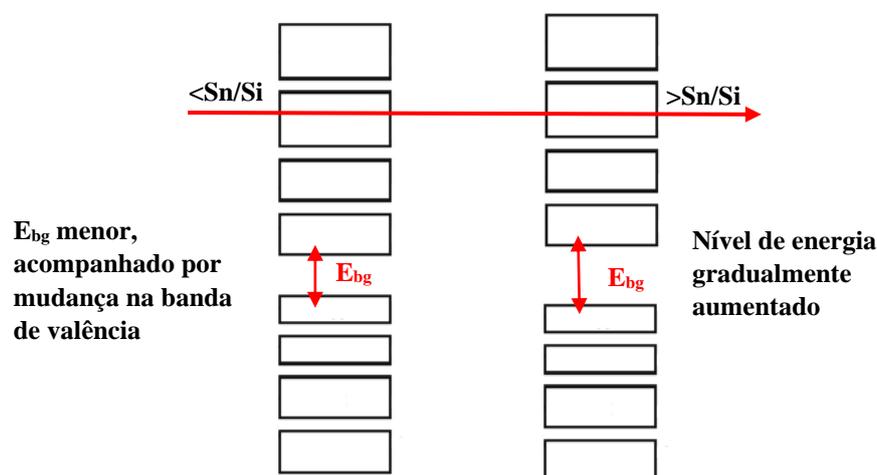
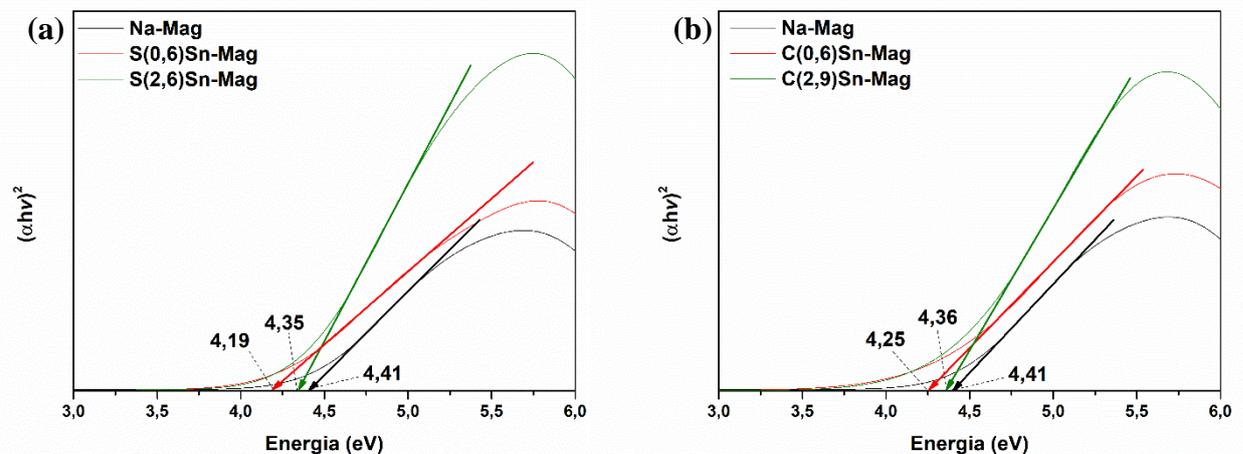
**Figura 27 – Esquema do desdobramento dos orbitais 4d para os sistemas  $Sn^{4+}$ , com grupo de pontos  $D_{4h}$ , dos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag: (a) sistema simétrico e degenerado; (b) sistema de simetria inferior, não degenerado.**



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

O esquema do desdobramento dos orbitais  $d$ , da Figura 27, foi proposto para analisar melhor o comportamento eletrônico e óptico dos respectivos materiais estudados (LIU, LIU, FENG, 2010; KAMARULZAMAN *et al.*, 2019). Em particular, os materiais S(0,6)Sn-Mag, S(2,6)Sn-Mag, C(0,6)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag apresentaram intervalo de energia entre banda de valência e banda de condução (*band gap*) de 4,19, 4,35, 4,25 e 4,36 eV, respectivamente, como mostra a Figura 28. Os *band gaps* ópticos foram estimados usando a relação de Tauc,  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  em eV, onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck ( $4,135 \times 10^{-15}$  eV s), e  $\nu$  é a frequência correspondente à velocidade da luz dividida pelo comprimento de onda (LOZAC'H *et al.*, 2018). Tais resultados corroboram com o esquema apresentado na Figura 27, pois acredita-se que a razão Sn/Si tem forte influência no desdobramento de campo cristalino; conseqüentemente, maior a razão Sn/Si, maior o desdobramento o que leva a quebra da degenerescência e uma possível sobreposição de orbitais.

Figura 28 – Energias de band gap ( $E_{bg}$ ) calculadas pela relação de Tauc dos materiais (a) Na-Mag, S(0,6)Sn-Mag e S(2,6)Sn-Mag; (b) Na-Mag, C(0,6)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag.



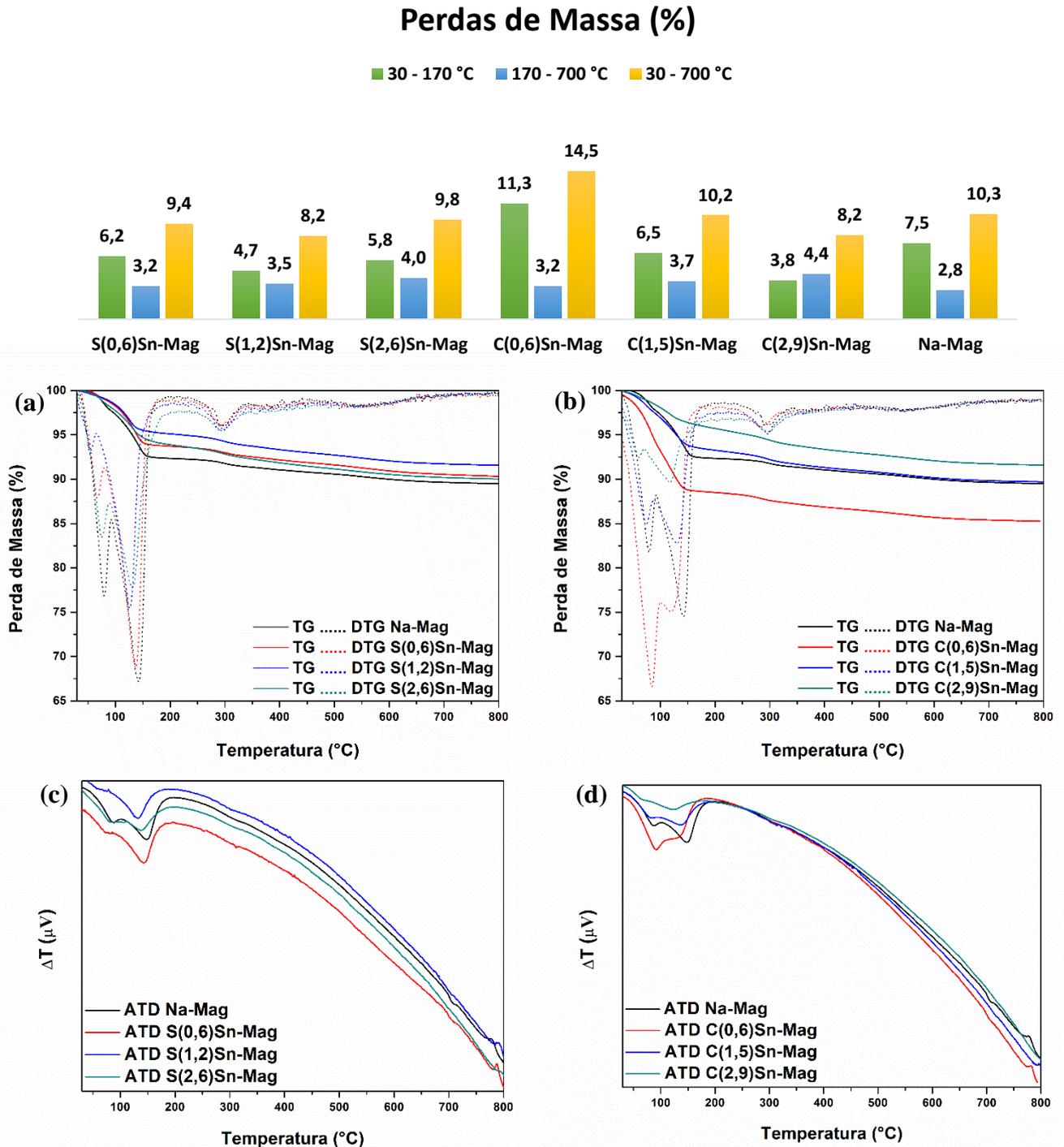
Apesar da complexidade da estrutura eletrônica dos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, estudos de *clusters* com Sn mostraram que, à medida que o tamanho do *cluster* aumenta, o maior número de orbitais atômicos se sobrepõe e os níveis de energia são gradualmente ampliados (NASRESFAHANI, SAFAIEE, SHEIKHI, 2018), o que se assemelha com as discussões anteriormente apresentadas. Além do mais, *clusters* com maior número de átomos de Sn possuem ligações atômicas mais curtas e mais fortes que resultam em menor afinidade eletrônica, maior potencial de ionização e menor reatividade química em comparação com *clusters* com menos átomos de Sn (NASRESFAHANI, SAFAIEE, SHEIKHI, 2018). Por conseguinte, resultados apresentados por Miglio *et al.* (2014) mostraram que as bandas de valência superiores e as bandas de condução mais baixas, na faixa de energia de  $-10$  a  $6$  eV, onde a banda de condução é composta essencialmente dos orbitais 5s e 5p do Sn, enquanto o orbital 2s do O tem pouca contribuição, apesar de mostrar um caráter de hibridização com os orbitais do Sn, e as bandas de valência superior são principalmente devidas a orbitais 2p do O e 5p-4d do Sn. Portanto, a hibridização de orbitais de átomos de Sn tende a aumentar para aglomerados maiores inferindo que são mais cineticamente estáveis e têm menor tendência a interações químicas com moléculas de substrato (ERRICO, 2007; LIU, LIU, FENG, 2010; NASRESFAHANI, SAFAIEE, SHEIKHI, 2018).

### 5.3 Características da Sn-Magadiíta: estabilidade térmica e acidez

O comportamento térmico das amostras foi avaliado e a inserção de Sn na magadiíta não afetou o perfil térmico dos materiais, o que pode ser verificados pelas curvas TG/DTG e ATD (Figura 29). Observou-se que a Na-Mag em comparação com as amostras sintetizadas com as diferentes fontes de estanho apresentaram um perfil termogravimétrico equivalente, com duas etapas de perdas de massa e três eventos distintos relacionados a moléculas de água presentes nos espaços lamelares, evidenciadas pelas curvas TG/DTG, respectivamente. A primeira etapa de perda de massa, que foi a mais acentuada, no intervalo de temperatura de  $30-170$  °C, com uma variação de massa de  $\sim 4-11$  % e esse percentual corresponde a dois acontecimentos distintos que podem ser melhor visualizados na DTG, mostrando que as amostras possuem dois locais diferentes de água fisissorvida em seus poros. O primeiro acontecimento abaixo de  $100$  °C está associado com a dessorção da água fisicamente adsorvida (KOOLI *et al.*, 2006), podendo tal evento ser necessário para transportar espécies catiônicas, presentes no espaço interlamelar, à lamela (PIRES, OLIVEIRA JR., AIROLDI, 2012), já que tais espécies de Na ou Sn estão tão próximas das lamelas que esta desidratação acaba

acontecendo. Após isto, o segundo evento, que vai de 100-170 °C, associa-se com a remoção de moléculas de água coordenadas às espécies catiônicas (KOOLI *et al.*, 2006).

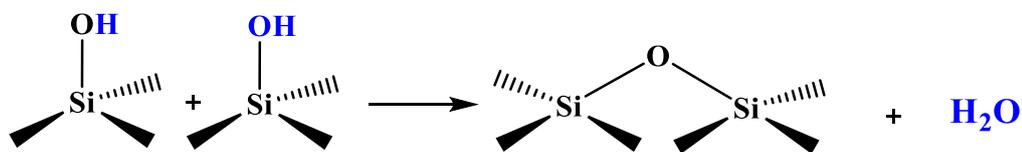
Figura 29 – Gráfico das perdas percentuais de massa e curvas TG/DTG, ATD das amostras de magadiitas sintetizadas: (a) curvas TG/DTG da Na-Mag e das amostras formadas com estanato de sódio nas diferentes razões Sn/Si; (b) curvas TG/DTG da Na-Mag e das amostras formadas com cloreto de Sn(IV) pentahidratado nas diferentes razões Sn/Si; (c) curvas ATD da Na-Mag e das amostras formadas com estanato de sódio nas diferentes razões Sn/Si; (d) curvas ATD da Na-Mag e das amostras formadas com cloreto de Sn(IV) pentahidratado nas diferentes razões Sn/Si.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

A segunda etapa de perda de massa, lenta e progressiva, correspondente à faixa de temperatura que vai de 170-700 °C, com variação de perda de massa de menos de 5 %, pode ser atribuída à remoção da água proveniente do processo de condensação secundária da transformação dos grupos Si-OH a siloxanos (Si-O-Si) com temperatura máxima de aproximadamente 296 °C para todas as amostras sintetizadas; esse fenômeno foi confirmado pelas curvas DTG e tal processo está demonstrado na Figura 30 (MOURA *et al.*, 2011). Além disso, a perda total de massa de água observada na amostra C(0,6)Sn-Mag (~15 %) é ~41 % maior do que na Na-Mag (~10 %). Moura *et al.* (2011) observaram o mesmo efeito em suas sínteses de magadiítas com Al, informando que este aumento do teor de água está diretamente relacionado com a substituição do átomo de Si por Al, uma vez que há um maior número de locais permutados. Sendo assim, o aumento de água na magadiíta pode se correlacionar com a substituição isomórfica de Si por Sn na rede dos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, corroborando com os resultados nos TPR-H<sub>2</sub> da indicação de que o Sn está em ambientes químicos completamente diferentes nos dois conjuntos de amostras estudadas.

**Figura 30 – Processo de condensação secundária da formação do grupo silanol a siloxano.**



Fonte: adaptada de Moura *et al.* (2011).

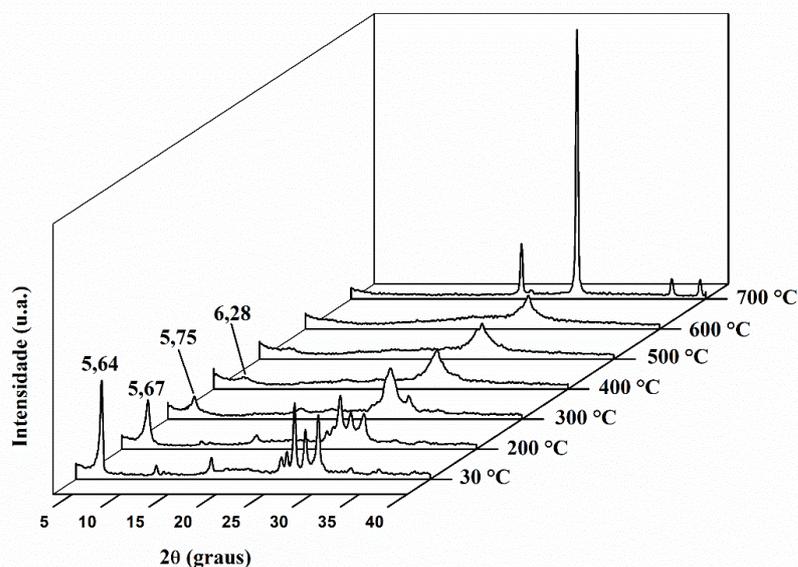
As curvas ATD apresentadas na Figura 29 (c) e (d), mostraram dois picos endotérmicos entre 30-170 °C, e a absorção de calor causou uma diminuição temporária da temperatura da amostra em relação à temperatura do material inerte de referência, que se correlacionam às perdas de massa das curvas TG/DTG e seus respectivos eventos relacionados à presença de moléculas de água nos poros dos materiais sintetizados, o que sugere pelo menos duas etapas ou fenômenos distintos de desidratação em magadiítas (SUPRONOWICZ *et al.*, 2012). Além disso, observou-se o decaimento da linha de base devido à mudança na compactação da amostra provocada pela decomposição térmica junto com a eliminação de água, alterando a condutividade térmica da amostra em relação ao material de referência, e um pico exotérmico a 778 °C atribuído a um fenômeno físico característico de processos de cristalização, pois nenhuma variação de massa é observada nessa temperatura.

Observou-se ainda um notável efeito da razão Sn/Si sobre a perda de massa nos catalisadores sintetizados com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, os quais apresentaram uma tendência de aumento

da perda de massa total, no intervalo de 30-700 °C, à medida que a razão Sn/Si diminuía; ou seja, a perda de massa tornou-se mais efetiva e, em consequência disto, menos energia foi exigida do processo. Com isso, pôde-se sugerir que quanto maior a razão Sn/Si (ou quanto mais Sn presente na rede), mais estável e menos susceptível a transformações térmicas os materiais são. Tal fato pode ser corroborado pelos resultados de UV-Vis e os valores de  $E_{bg}$  (Figuras 26 a 28), já que houve aumento da  $E_{bg}$  com o aumento de átomos de Sn confirmando que são mais estáveis e menos reativos (ERRICO, 2007; LIU, LIU, FENG, 2010; NASRESFAHANI, SAFAIEE, SHEIKHI, 2018). Além disso, acredita-se que isto se deve a maior formação dos grupos silanóis na superfície do material.

Embora sejam interessantes os resultados mencionados, temperaturas elevadas conduziram os materiais à formação de sílica amorfa e alteração de fase, como analisado pelos difratogramas da Figura 31. Ao aquecê-los em ar, com  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , por 6 h, os picos de difração característicos da estrutura da magadiíta permaneceram presentes até 400 °C, acima dessa temperatura a estrutura se colapsou e a 700 °C ocorreu uma auto-organização estrutural com formação de  $\alpha$ -quartzo (PIRES, OLIVEIRA JR., AIROLDI, 2012; WANG *et al.*, 2017(b)). Ainda, foi percebido o deslocamento do índice (001) a  $2\theta$  (°) de 5,64 a 6,28 das amostras submetidas de 30 a 400 °C e diminuição do espaçamento basal de 1,57 a 1,41 nm, respectivamente. Isso ocorreu porque a estrutura adotou uma conformação desordenada em condições de aquecimento, resultando na condensação parcial das camadas, o que justifica a diminuição do espaçamento basal (MOURA, PRADO, 2009; SILVA *et al.*, 2013).

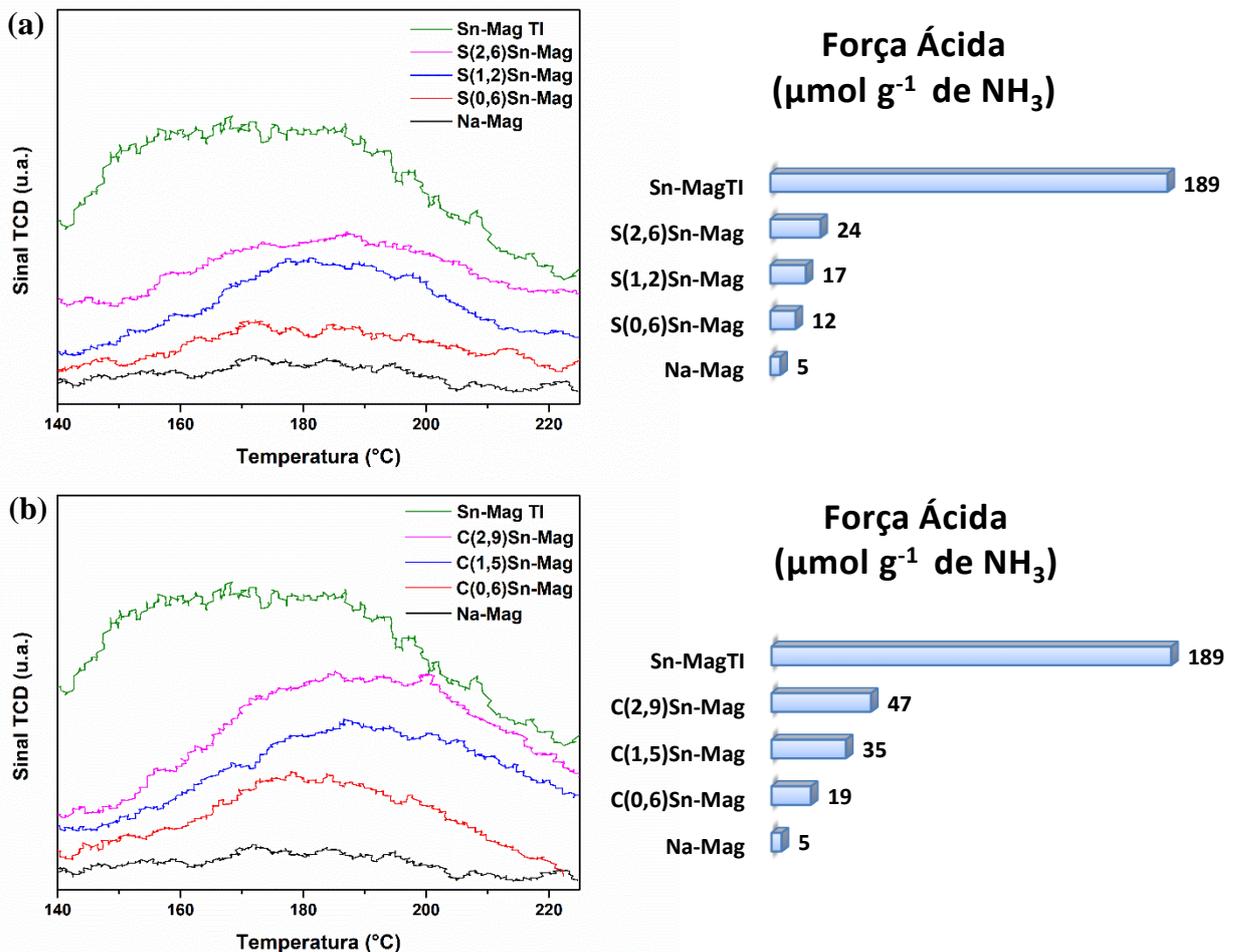
**Figura 31 – DRX a temperatura variável (30–700 °C) de magadiítas modificadas com Sn.**



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Sabe-se que a substituição isomórfica de Si com metais tetravalentes (por exemplo, Ti, Zr e Sn) pode gerar sítios isolados de ácido de Lewis (FERRINI *et al.*, 2017). Na Figura 32, estão os resultados de acidez dos materiais analisados por TPD-NH<sub>3</sub> na região entre 150 e 300 °C, o que caracteriza a região de baixa temperatura e atribuída aos sítios ácidos fracos e/ou moderados de Lewis (SAWA, NIWA, MURAKAMI, 1990; LÓNYI, VALYON, 2001). Sendo assim, observou-se que os perfis das curvas foram equivalentes e que todas as amostras modificadas com Sn apresentaram sítios ácidos de fracos a moderados, com concentrações que variaram de ~12 a 47  $\mu\text{mol g}^{-1}$  de NH<sub>3</sub>. É importante notar que a Na-Mag apresentou uma concentração de sítio ácido de apenas ~5  $\mu\text{mol g}^{-1}$  de NH<sub>3</sub>, indicando que a inserção de Sn nos materiais levou a uma considerável melhora no aumento da força ácida. Essa mesma tendência foi observada em magadítas modificados com Er, Al e Co (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Figura 32 – Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> e valores de força ácida: (a) Na-Mag, Sn-MagTI e amostras sintetizadas com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> em diferentes razões Sn/Si; (b) Na-Mag, Sn-MagTI e amostras sintetizadas com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O em diferentes razões Sn/Si.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Comparativamente, ambos os materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag levaram exclusivamente a sítios de Sn no estado de oxidação IV, mas diferenças sutis nas propriedades eletrônicas (devido ao maior grau de coordenação com os átomos de oxigênio estruturais, comprovadas nos resultados de UV-Vis) conduziram a uma força de ácido de Lewis mais forte nos materiais com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; tais resultados podem também ser explicados considerando a disponibilidade dos sítios para a dessorção das moléculas de NH<sub>3</sub>. Além disso, a ausência de locais de coordenação abertos impede que os sítios de Sn sejam uma espécie catalítica mais ativa com os grupos de doadores de elétrons (FERRINI *et al.*, 2017). Com relação a Sn-MagTI (Figura 32), que foi obtida pelo método de troca iônica, verificou-se uma grande quantidade de sítios ácidos na região de temperatura mais baixa (140–160 °C) com concentração de 189 μmol g<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub>, sugerindo a presença de locais com sítios ácidos mais fracos em comparação com as S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag (produzidas por síntese hidrotérmica). Esta observação mostrou que as espécies de Sn podem estar em ambientes químicos distintos e que o aumento da força ácida em Sn-MagTI pode ser atribuído a um grande número de grupos hidroxila, formados por troca iônica (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

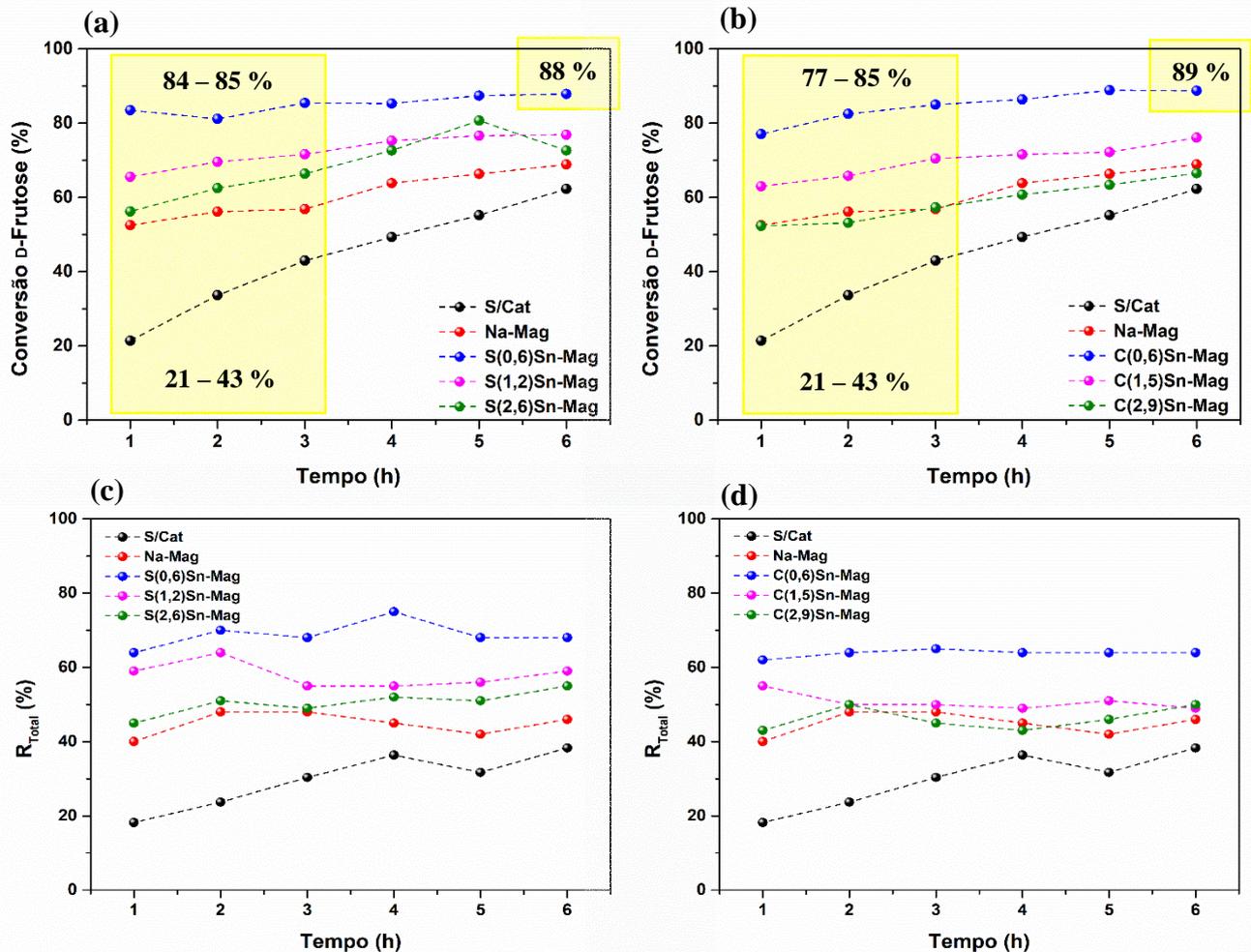
## 5.4 Testes Catalíticos

### 5.4.1 Conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a 150 °C

Os materiais Na-Mag, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag foram testados em escala de laboratório para produção de moléculas de plataforma partindo da D-frutose. Inicialmente, a reação de conversão da D-frutose foi realizada sem catalisador, o que levou a baixa conversão, de 21-43 % em tempos menores (1-3 h), chegando a uma conversão máxima de 62 % e rendimento total nos produtos solúveis identificados de 38 % em 6 h de reação (Figura 33). Posteriormente, as reações foram conduzidas com o uso dos diferentes catalisadores, os quais se mostraram ativos, obtendo um aumento significativo de 63-42 % de conversão em tempos menores, com os catalisadores S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag, em comparação com o sistema sem catalisador, e alcançando uma conversão de 88 e 89 % e rendimentos de 68 e 64 %, respectivamente, em 6 h de reação (Figura 33). Apesar da crescente conversão com a progressão do tempo, aparentemente em tempos menores (1-3 h) há um maior incremento na atividade catalítica desses materiais do que em tempos maiores de reação (4-6 h), frente a reação sem catalisador. Além disso, os catalisadores apresentaram uma tendência com relação a atividade:

com o aumento da razão Sn/Si há um decréscimo da atividade, ou seja, os catalisadores que apresentaram maior acidez (Figura 32) foram menos ativos.

Figura 33 – Atividade térmica e catalítica da D-frutose em água a 150 °C: (a) conversão das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  em diferentes razões Sn/Si; (b) conversão das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões Sn/Si; (c) e (d) rendimento total em função do tempo das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, em diferentes razões Sn/Si.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

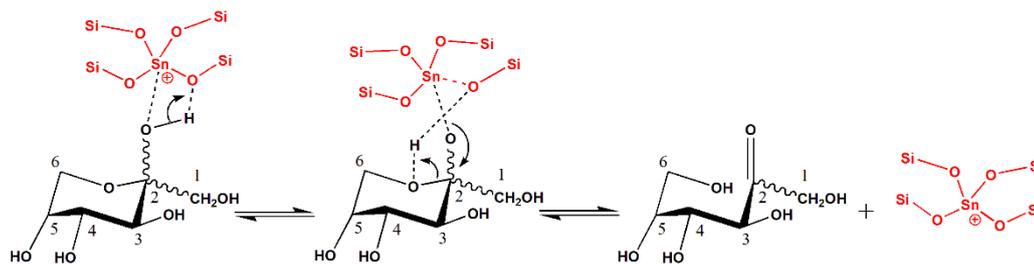
Acredita-se que esse fenômeno pode ser explicado por duas hipóteses: (1) uma maior hibridização de orbitais dos átomos de Sn que provoca maior desdobramento dos orbitais  $d$  e tende a aumentar para maior razão Sn/Si, inferindo que são cineticamente mais estáveis e têm menor tendência a interações químicas com moléculas de substrato (ERRICO, 2007; LIU, LIU, FENG, 2010; NASRESFAHANI, SAFAIEE, SHEIKHI, 2018), corroborando com os resultados de *band gap* apresentados na Figura 28; (2) o efeito sinérgico (SHI *et al.*, 2019), que diminui com o aumento da razão Sn/Si, reduzindo a TC de  $\text{O}^{2-}$  para  $\text{Sn}^{4+}$  e causando um maior

impacto eletrônico, desfavorecendo a coordenação da D-frutose ao centro metálico. Esta última hipótese ainda pode ser corroborada pelos resultados apresentados nos espectros de IV-médio das magadiítas modificadas com Sn, considerando o ombro observado na região ~1100-850 cm<sup>-1</sup> (Figura 23 (c), quadro azul) relacionado às vibrações da ligação Sn-O-Si na estrutura da magadiíta (SZOSTAK, NAIR, THOMAS, 1987; PIRES, OLIVEIRA JR., AIROLDI, 2012; WANG *et al.*, 2017(b); SUPRONOWICZ *et al.*, 2012), ou seja, variações no ombro pode sugerir que as espécies com percentual de Sn  $\geq 2,6$  % têm maior força de ligação Sn-O do que as espécies com percentual atômico inferior. Deste modo, maior o estiramento na região entre ~1100-850 cm<sup>-1</sup>, mais forte a ligação Sn-O, conseqüentemente, menor reatividade.

Por conseguinte, apesar da possibilidade de que o grupo carbonila da D-frutose pode ter sido ativado por um deslocamento da densidade eletrônica do átomo de oxigênio da carbonila para os orbitais vazios do Sn seguido de uma retrodoação do HOMO do átomo de Sn ao orbital  $\pi^*(CO)$ , uma análise quântica de vários sítios ácidos de Lewis em zeólitas (Sn- $\beta$ , Ti- $\beta$ , Zr- $\beta$ ) mostrou que a densidade de elétrons transferida dos orbitais do grupo carbonila não pode ser aceita totalmente pelos orbitais do Sn, como ocorre com os metais de transição clássicos (Ti e Zr); em vez disso, a densidade eletrônica é distribuída entre os átomos de oxigênios vizinhos da estrutura (BORONAT *et al.*, 2006; LUO, LEWIS, ROMÁN-LESHKOV, 2016). Além disso, estudos recentes usando os cálculos da Teoria do Funcional de Densidade para investigar o mecanismo de fragmentação da D-frutose sob ácidos de Lewis, mostraram que tal processo pode ocorrer de duas formas mecânicas distintas, por ligação monodentada ou bidentada (MILIORDOS, CARATZOULAS, VLACHOS, 2017).

Com uma barreira energética intrínseca de 19,5 kcal mol<sup>-1</sup>, a via bidentada é cineticamente mais provável do que a monodentada (46,4 kcal mol<sup>-1</sup>) e conclui-se que a geometria bidentada permite a eficiente catálise via ácido de Lewis pela estabilização do estado de transição via deslocamento de carga (MILIORDOS, CARATZOULAS, VLACHOS, 2017). Isto levou a sugerir que as reações de conversão da D-frutose sob S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag inicialmente seguiram o mecanismo por ligação bidentada entre o grupamento COH do carbono C2 da D-frutose com o sítio Sn-O dos catalisadores S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag. Provavelmente, envolveu interações da ligação C2-O-H através do átomo de oxigênio com o Sn e do átomo de H com o oxigênio da ligação Sn-O, promovendo um rearranjo seguido de uma possível interconversão ( $\alpha/\beta$ -pir  $\rightleftharpoons$  D-frutose) e conseqüente ativação de um grupo carbonila no carbono C2 para reações subseqüentes (Figura 34).

**Figura 34 – Proposta esquemática da ativação do grupo COH da D-frutose sob o caráter ácido de Lewis em centros de Sn tetraédrico.**



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Em termos de conversão, é inegável a atividade catalítica sob as reações de transformação da D-frutose em moléculas de plataforma. Quanto ao rendimento, chegou-se a 70 % de rendimento total dos produtos solúveis identificáveis para o catalisador S(0,6)Sn-Mag e 64 % para o catalisador C(0,6)Sn-Mag contra 24 % para a reação sem catalisador em apenas 2 h de reação. No entanto, como função do tempo, as reações catalisadas não apresentaram diferenças significativas visto que o perfil dos gráficos na Figura 33 (c) e (d) se mostrou praticamente linear, ou seja, para rendimento total o tempo não foi um parâmetro a ser considerado proeminente. Acredita-se que algumas características apresentadas pelos sítios ácidos de Lewis (por exemplo, estado de coordenação, força ácida e estabilidade) junto com algumas características do suporte (por exemplo, hidrofobicidade) possam ter influenciado a atividade dos catalisadores em termos de rendimento. Além disso, a influência de algumas variáveis (tempo, temperatura, razão Sn/Si) pode se mostrar relevante a depender da via reacional seguida para formação de moléculas de plataforma.

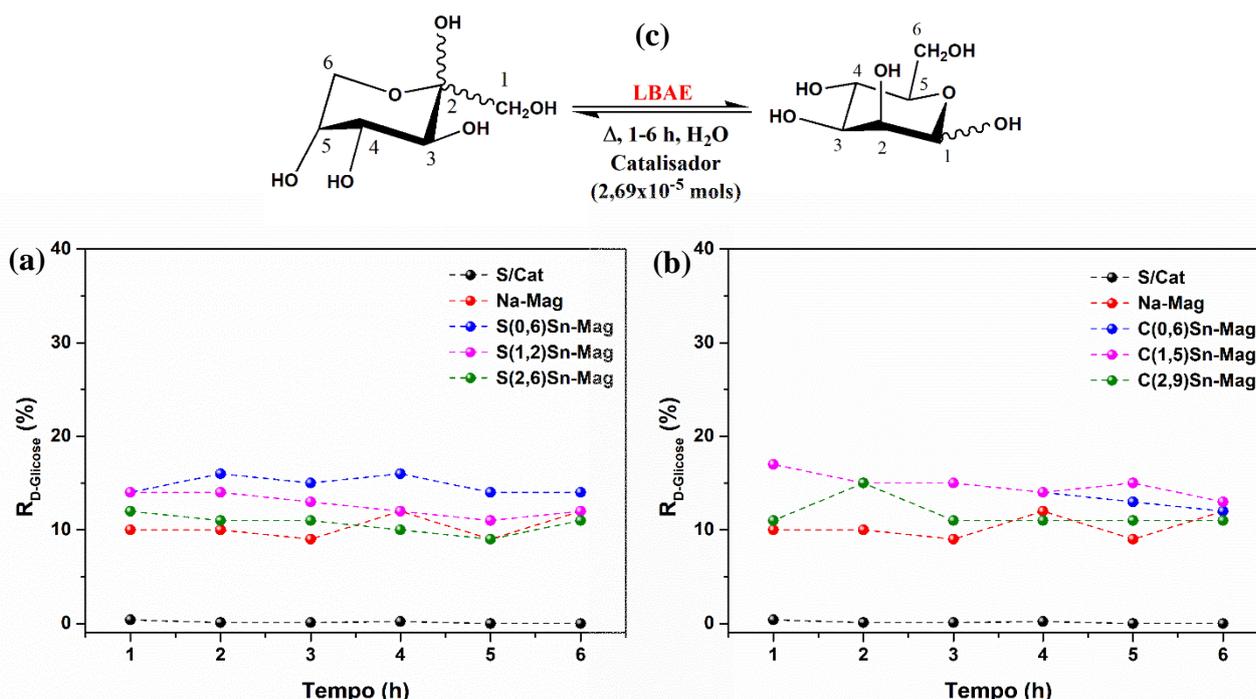
Estudos divulgados pelo Grupo de Pesquisa em Catálise e Reatividade Química (GCAR/UFAL) mostraram que vários fatores podem ser levados em consideração para o estabelecimento de uma via preferencial das reações de conversão da D-frutose, evidenciado por maiores rendimentos ou seletividades, ou seja, o uso de catalisadores específicos baseados em Sn(IV) pode conduzir a uma melhor regiosseletividade, tempo e temperatura reacional (SANTOS *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2018). Assim como, o tipo de solvente usado, o qual pode conduzir a uma forma tautomérica específica da D-frutose (SHALLENBERGER, 1978; BICKER *et al.*, 2005; BARCLAY *et al.*, 2012). Por estes motivos, cada via anteriormente apresentada (Figura 8), (I) Transformação de LBAE para D-glicose, (II) reação de desidratação para 5-HMF e (III) reação retro-aldólica para gliceraldeído a ácido lático e outras moléculas de plataforma, foi analisada separadamente antes de propor alguma discussão. Além disso, a conversão catalítica da D-frutose produziu um espectro de diferentes produtos de importância industrial, inclusive a formação de 5-HMF e ácido lático, que estão entre as 12 moléculas mais

promissoras derivadas de açúcares, segundo o *US Department of Energy's* (BOZELL, PETERSEN, 2010).

#### 5.4.1.1 Transformação LBAE da D-frutose em D-glicose a 150 °C

Os resultados de rendimento que levaram a transformação da D-frutose em D-glicose (6-(hidroximetil)oxano-2,3,4,5-tetrol) pelo mecanismo de LBAE, sem e com o uso de catalisador, estão na Figura 35. Tal mecanismo explica a detecção de D-glicose como subproduto da conversão da D-frutose e vice-versa (SPECK Jr., 1958; MÖLLER, HARNISCH, SCHRÖDER, 2012). Além disso, na presença de um catalisador ainda não foi reportado na literatura um mecanismo consolidado, o que se tem visto é a reação partindo da D-glicose à D-frutose em processos de isomerização para redução por Meerwein-Ponndorf-Verley usando catalisadores Sn-Zeolíticos (BORONAT *et al.*, 2006; MOLINER, 2014; DIJKMANS *et al.*, 2015; AL-NAYILI, YAKABI, HAMMOND, 2016; LI *et al.*, 2017; CHO *et al.*, 2019). Por conseguinte, não se percebeu influência da razão Sn/Si na via reacional de transformação da D-frutose para ambos os precursores (Figura 35); além disso, o aumento do tempo de reação não levou a um aumento adicional dos rendimentos de D-glicose, mas sim a um decréscimo.

**Figura 35 – Rendimento molar da D-glicose em função do tempo das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e com catalisadores modificados com (a)  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e (b)  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões Sn/Si a 150 °C; (c) esquema simplificado do mecanismo de Transformação LBAE.**



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

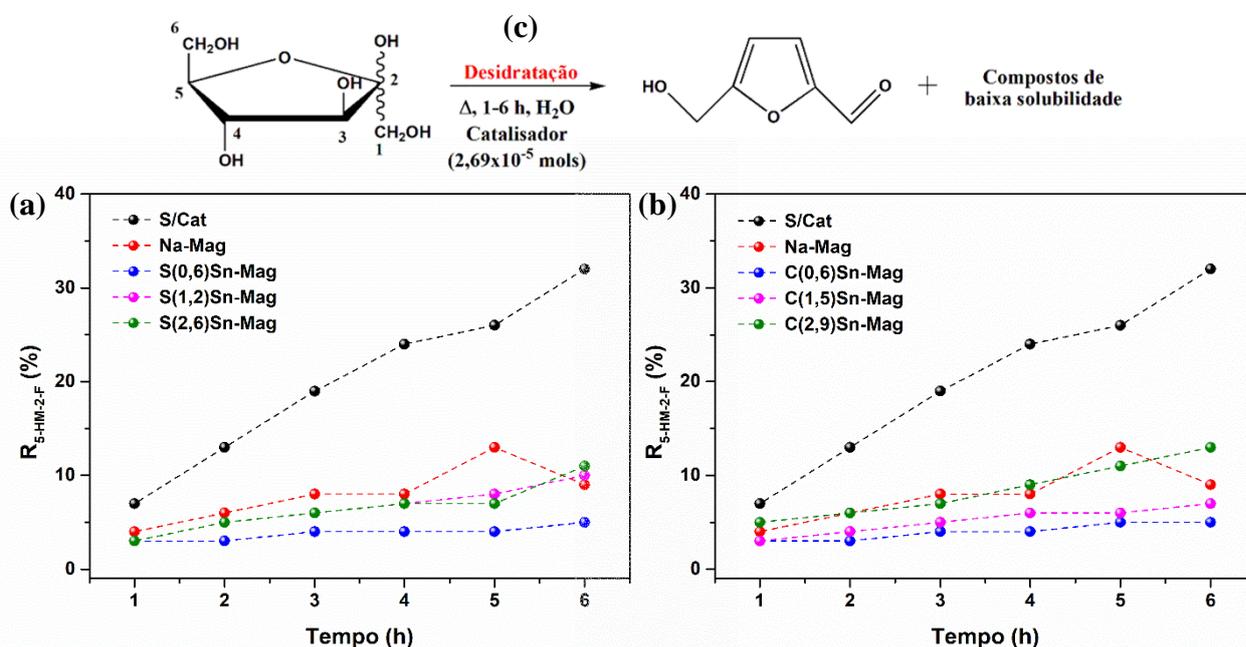
De um modo geral, as reações catalisadas não apresentaram mudanças significativas e na reação na ausência de catalisador praticamente não se detectou a formação da D-glicose ( $\leq 0,4\%$ ). No entanto, verificou-se que a reação com Na-Mag se mostrou crescente em função do tempo, variando de 10-12 % de rendimento no tempo de 1-6 h, respectivamente; nas reações catalisadas com centros de Sn(IV) foi seguida uma tendência, o rendimento aumentou em tempos menores (1-2 h) chegando ao máximo de 17 % com o C(0,6)Sn-Mag, mas começou a diminuir a partir de 3 h de reação até o mínimo de 11 % com os catalisadores S(2,6)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag (Figura 35). Isto pode estar relacionado com as limitações no processo de difusão devido à falta de acessibilidade aos sítios mais internos para hexoses ou o ambiente hidrofóbico do Sn que pode afetar a atividade catalítica durante a transformação substrato  $\rightleftharpoons$  produto (D-frutose  $\rightleftharpoons$  D-glicose) em água restringindo o processo, ou ainda pode indicar que não há um favorecimento para a transformação da D-frutose via LBAE, já que a reação ocorreu muito lentamente em água, fato comprovado pelos perfis de rendimento da D-glicose que não se mostraram tão significativos em função do tempo (AIDA *et al.*, 2007; FERRINI *et al.*, 2017).

#### 5.4.1.2 Desidratação da D-frutose em 5-HMF a 150 °C

Na Figura 36, estão os resultados de rendimento do 5-HMF (5-(hidroximetil)-2-furaldeído) formado pelo mecanismo de desidratação da D-frutose, com e sem o uso de catalisador. Na reação sem catalisador (S/Cat) a via de desidratação foi favorecida, o que justifica a formação do 5-HMF com maior rendimento de 32 % em 6 h de reação a 150 °C. As reações catalisadas apresentaram um aumento significativo no rendimento de 5-HMF com o aumento do tempo, saindo de 3-11 % com o S(2,6)Sn-Mag e de 5-13 % com o C(2,9)Sn-Mag em 1-6 h de reação (AIDA *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2015; MAYER *et al.*, 2019). Entre os precursores não foi verificada diferenças, no entanto, observou-se que o aumento da razão Sn/Si apresentou também um aumento no rendimento de 5-HMF em tempos maiores de reação (4-6 h). Com a Na-Mag houve um crescimento considerável no rendimento de 5-HMF de 4-13 % até 5 h de reação, após, apresentou um decréscimo de 4 %, podendo relacionar esta diminuição com a maior formação de outros compostos de baixa solubilidade, principalmente à formação de subprodutos poliméricos (TIAN *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2018; MAYER *et al.*, 2019), um processo que pode aumentar proporcionalmente com o tempo reacional e evidenciada pela mudança de intensidade na coloração (Figura 37). Além disso, Möller, Harnisch e Schröder (2012) propuseram que o produto originado pela via de

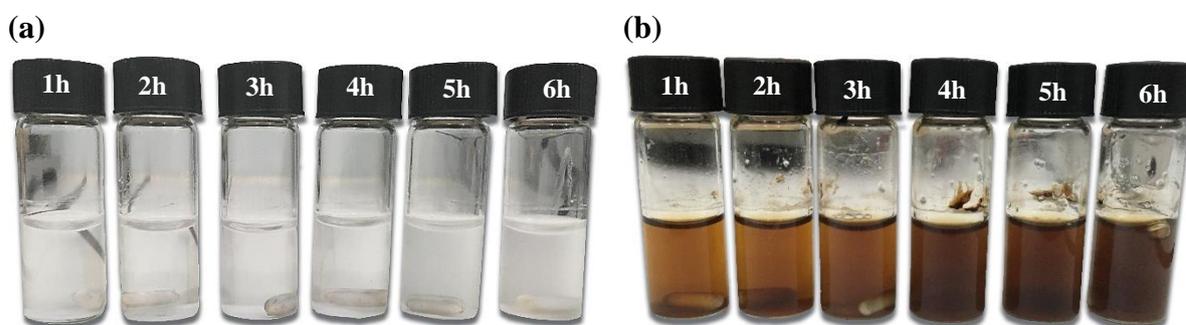
Transformação LBAE (D-glicose) pode ainda ser considerado como precursor para a geração do 5-HMF, apresentando uma relação direta em termos de formação desses produtos em função do aumento do tempo. Talvez esta ideia justifique o aumento no rendimento de 5-HMF com a diminuição da D-glicose em tempo crescente (1-6 h) nas reações catalisadas, analisadas na Figura 36.

Figura 36 – Rendimento molar do 5-HMF em função do tempo das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e com catalisadores modificados com (a)  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e (b)  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões Sn/Si a  $150^\circ\text{C}$ ; (c) esquema simplificado do mecanismo de desidratação.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Figura 37 – Misturas obtidas das reações de conversão da D-frutose sob S(0,6)Sn-Mag em água (a) antes e (b) depois do processo a  $150^\circ\text{C}$  seguidas visualmente pela mudança de intensidade na coloração, nas quais presume-se o aumento na formação de compostos de baixa solubilidade com o aumento do tempo de reação.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

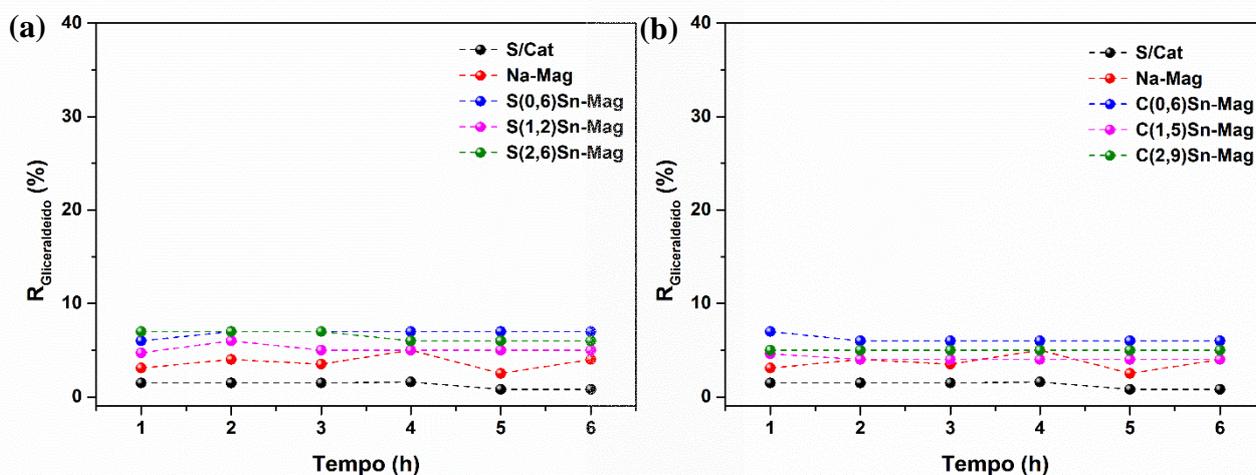
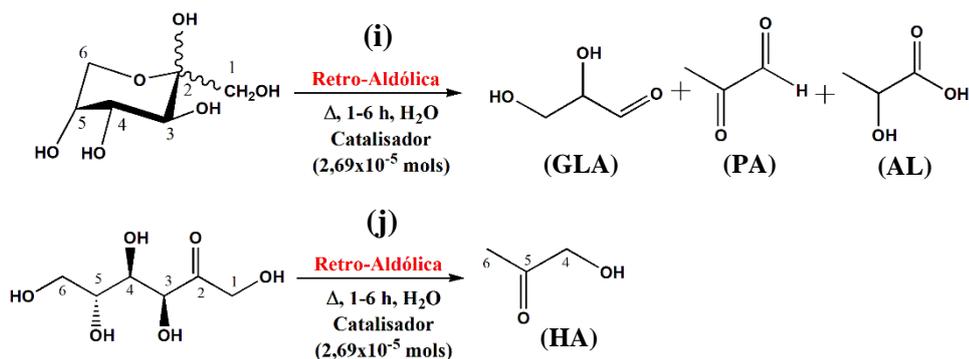
Ainda, não foi identificado nenhum subproduto (ácidos levulínico e fórmico) originado pela via de desidratação da D-frutose característico do processo de reidratação do 5-HMF, o que pode ter levado a restringir a reidratação do 5-HMF e aumentar seu rendimento tenha sido o ambiente hidrofóbico do suporte (WANG *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2014). No entanto, a presença de ácido fórmico, com rendimentos  $\leq 2\%$  para reações S/Cat e  $\leq 6\%$  para reações catalisadas, levou a uma análise mais minuciosa na qual sugeriu que sua formação, identificado a princípio como subproduto da via de desidratação, preferencialmente tenha seguido a via retro-aldólica passando por múltiplos processos de clivagem da D-frutose em intermediários até sua produção (KABYEMELA *et al.*, 1999; PETERSON *et al.*, 2008; MÖLLER, HARNISCH, SCHRÖDER, 2012; WANG *et al.*, 2019). Esta interpretação é uma possibilidade, mas requer maior aprofundamento sobre o assunto em se tratando de um sistema em que o solvente é a água, com temperatura moderada, pressão atmosférica e catalisada por sítios ácidos de Lewis (centros de Sn(IV)). Por essas razões, a comparação de dados anteriormente descritos em literatura específica e algumas definições generalizadas podem ser mais complexas do que se imagina. No entanto, estas inferências podem ser úteis para desenvolver um processo específico de produção de ácido fórmico pela transformação da biomassa por catálise heterogênea.

#### 5.4.1.3 Fragmentação retro-aldólica da D-frutose a 150 °C

A via retro-aldólica se mostrou prioritária nas rotas catalíticas apresentadas neste estudo a 150 °C, principalmente com os catalisadores de Sn(IV) (S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag), para conversão da D-frutose em valiosos produtos de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, como DL-gliceraldeído (2,3-diidroxipropanal), pirualdeído (2-oxopropanal), hidroxiacetona (1-hidroxipropan-2-ona), DL-ácido lático (ácido 2-hidroxipropanóico), ácido acético (ácido etanóico) e ácido fórmico (ácido metanóico). É interessante citar que a maioria das tentativas de produção catalítica de compostos carbonílicos (aldeídos, cetonas ou ácidos), principalmente, ácidos carboxílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de hexoses envolveram altas temperaturas ( $\geq 180$  °C), ou seja, tais compostos identificados pela via retro-aldólica são difíceis de serem formados em temperaturas moderadas (em torno de 100-170 °C), pois a energia de ativação e a termodinâmica são desfavorecidas (AIDA *et al.*, 2007; ORAZON, DAVIS, 2015; WANG *et al.*, 2019). Com isso, os catalisadores de Sn(IV) indicaram ter um importante papel na formação de compostos carbonílicos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> a 150 °C.

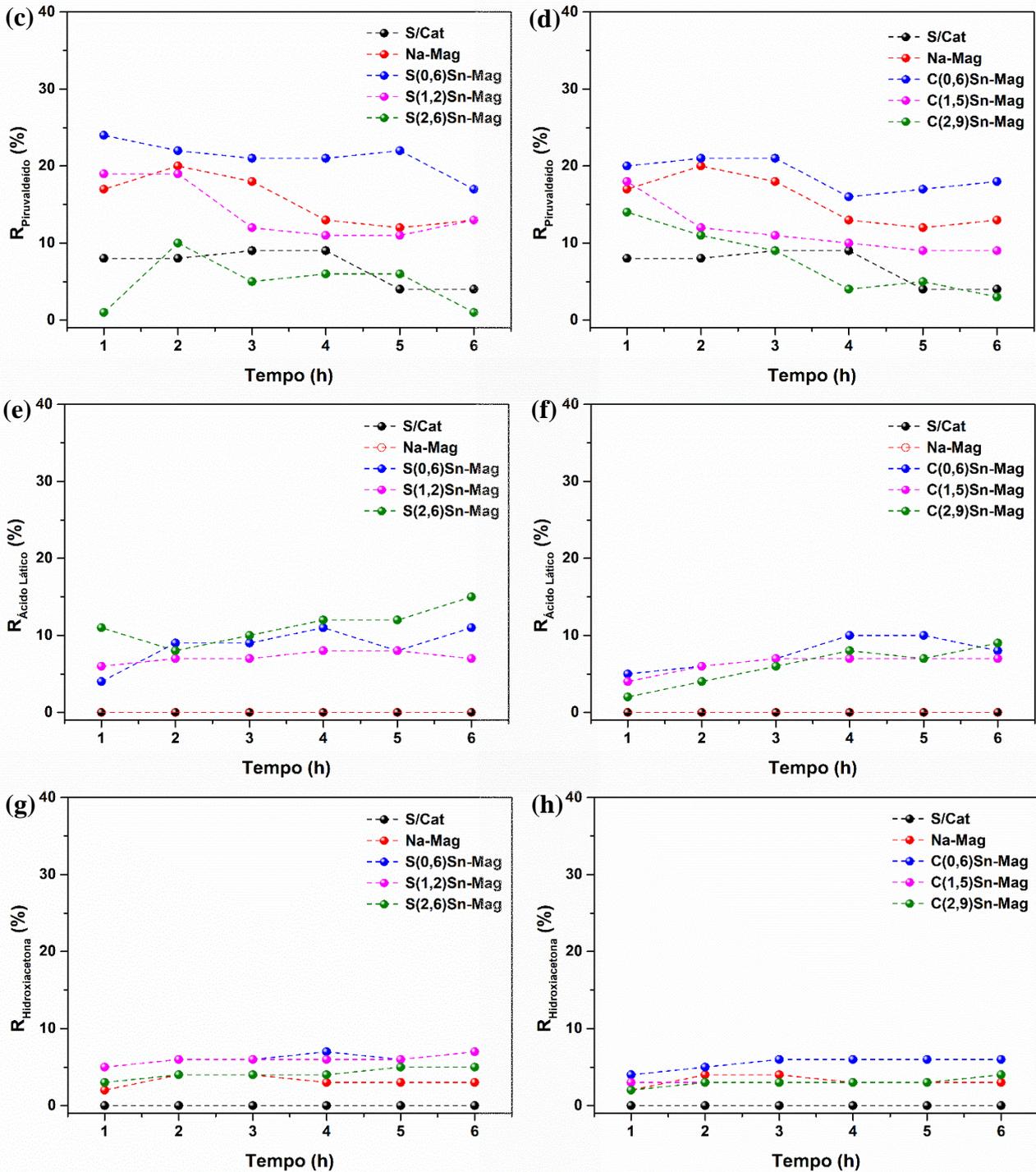
Analisando os gráficos da Figura 38 foi possível perceber que o sistema de conversão catalítica da D-frutose levou a formação apenas de DL-gliceraldeído, com rendimento máximo de 7 %, e não do seu isômero, a dihidroxiacetona. Com isso, subentendeu-se de que se tratava de sistemas com caráter estereoespecífico ou estereosseletivo capazes de formar aldotrioses pelo mecanismo retro-aldólico, em temperatura moderada de 150 °C (ORAZON, DAVIS, 2015). Posteriormente, ocorreu desidratação pela mesma via mecanística com mudanças significativas na concentração de piruváldéido, seguida de reações de deslocamento de hidreto em DL-ácido láctico catalisadas por sítios de Sn(IV), com rendimentos máximos de 24 e 15 %, respectivamente (AIDA *et al.*, 2007; MÖLLER, HARNISCH, SCHRÖDER, 2012; OSMUNDSEN *et al.*, 2012; ORAZON, DAVIS, 2015; DONG *et al.*, 2016).

**Figura 38 –** Rendimento em função do tempo (a) e (b) do DL-gliceraldeído (GLA), (c) e (d) do piruváldéido (PA), (e) e (f) do DL-ácido láctico (AL), (g) e (h) da hidroxiaçetona (HA), das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e com catalisadores modificados com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> e SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O em diferentes razões Sn/Si a 150 °C, respectivamente; (i) esquema simplificado do mecanismo de fragmentação retro-aldólica da D-frutose em GLA, PA e AL; (j) esquema simplificado do mecanismo de fragmentação retro-aldólica da D-frutose em HA.



Continua

## Conclusão



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Detalhadamente, nas Figuras 38 (c) e (d), na reação S/Cat, o máximo de rendimento de PA alcançado foi de 9 % em 3 h e uma diminuição de 5 % em 5 h de reação; com uso dos catalisadores a  $2,69 \cdot 10^{-5}$  mols, a Na-Mag, S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag alcançaram rendimentos máximos de 20 % em 2 h, 24 e 20 % em 1 h contra 13, 17 e 18 % em 6 h, respectivamente; os catalisadores com maior razão Sn/Si saíram de 10-6 % no rendimento de

PA no intervalo de 2-5 h com o S(2,6)Sn-Mag e de 14-5 % no intervalo de 1-5 h de reação com o C(2,9)Sn-Mag. Estes dados sugerem que os rendimentos de PA apresentaram uma cinética favorável em tempos menores de conversão (1-3 h) e uma diminuição de sua concentração com aumento tanto no tempo reacional quanto na razão Sn/Si.

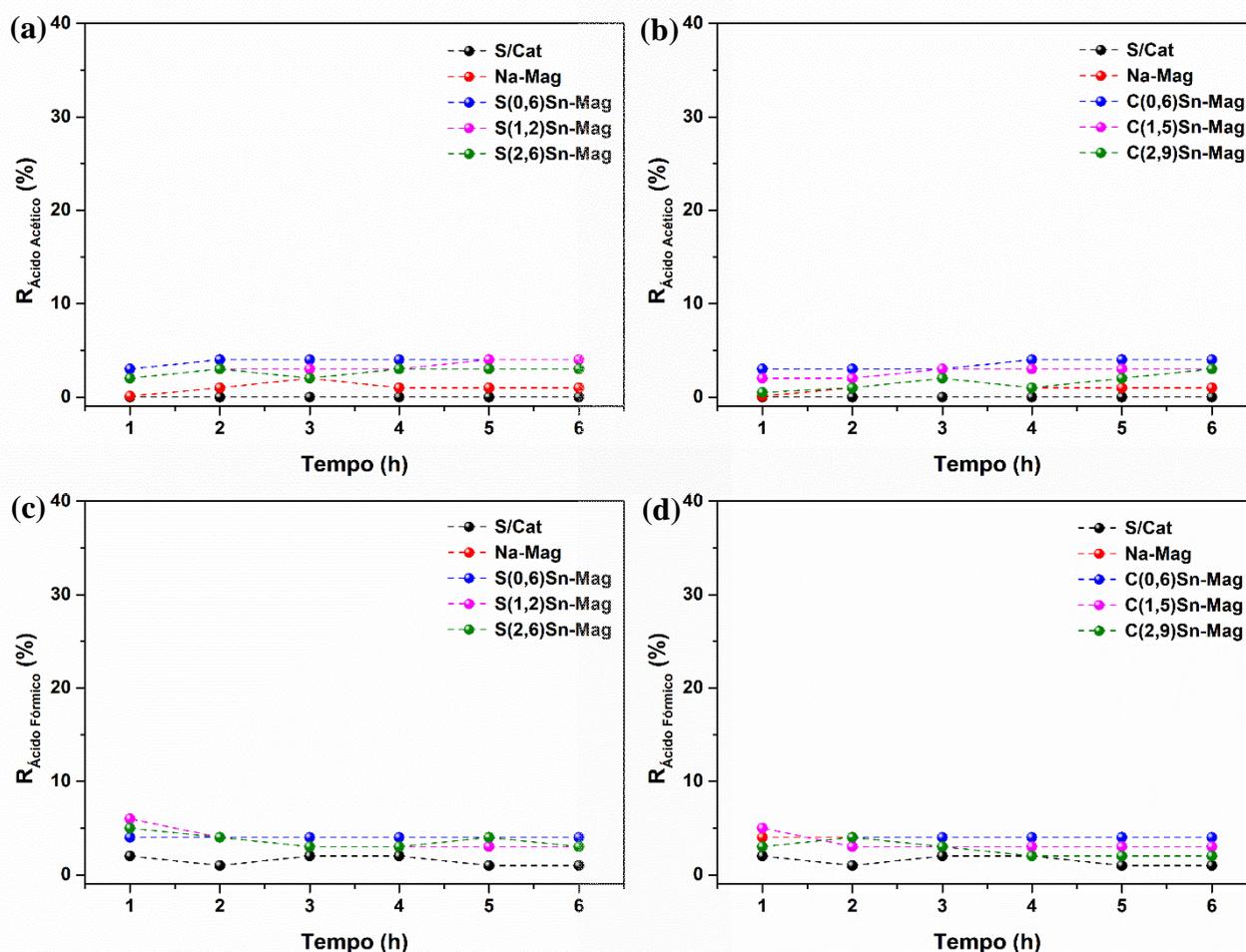
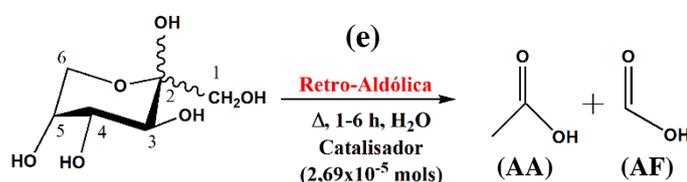
Como visto anteriormente, as reações catalisadas favoreceram a formação de PA e os catalisadores com Sn(IV) apresentaram habilidade de prosseguir a reação para produção de AL. Desta forma, os gráficos das Figuras 38 (e) e (f) mostraram rendimentos a AL que variaram de 4-11 % com o S(0,6)Sn-Mag e de 5-10 % com o C(0,6)Sn-Mag, no intervalo de 1-4 h de reação; por conseguinte, os catalisadores S(2,6)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag apresentaram rendimentos variando de 11-15 % e de 2-9 %, respectivamente, em 1-6 h de tempo reacional. Estes resultados se mostraram promissores devido à preferência dos estanossilicatos em continuarem a reação de desidratação do PA seguida da reação de deslocamento de hidreto a AL, no entanto, pode haver uma competitividade entre o AL e demais compostos carbonílicos formados com os ácidos de Lewis (S(x)Sn-Mag, C(x)Sn-Mag), em solução aquosa (DONG *et al.*, 2016). Além disso, foi levado em consideração uma média dos rendimentos em decorrência do tempo (1-6 h) para cada estanossilicato e parece que um tempo ótimo foi alcançado em 4 h para os sistemas analisados frente a formação de AL; ainda, é interessante notar a falta de diferença entre os diferentes precursores de Sn na reação de deslocamento de hidreto e um aumento na concentração de AL com o aumento do tempo, por outro lado, na formação do PA a tendência foi oposta.

Por conseguinte, a HA foi detectada na mistura reacional com rendimentos variando de 2-7 % e o perfil de formação praticamente constante, sem mudanças significativas ao longo da variação de tempo, da razão Sn/Si e dos diferentes precursores de Sn analisados (Figuras 38 (g) e (h)). Embora o mecanismo de formação da HA por derivados da biomassa seja controverso, assume-se neste estudo que sua origem provavelmente seja da cisão da abertura anelar da D-frutose a partir de C4-C5-C6 em múltiplos passos, com C6 fornecendo o grupo metila, através da via retro-aldólica (Figura 38 (j)) (HU *et al.*, 2019) e não como produto da redução do piruvaldeído (MÖLLER, HARNISCH, SCHRÖDER, 2012).

Ainda, além do AL outros ácidos carboxílicos foram identificados com rendimentos baixos ( $\leq 6$  %), os ácidos acético (AA) e fórmico (AF). Na Figura 39, mostra os resultados de rendimento das conversões com e sem catalisador e, novamente, as reações catalisadas mostraram ser favorecidas para formação do AA e do AF. Além disso, na reação S/Cat não se detectou o AA e o rendimento máximo para o AF foi de 2 % no intervalo de 1-4 h de reação, após esse tempo houve um decréscimo na formação de AF. Esta tendência em função do

aumento do tempo também foi observada na reação com a Na-Mag, que mostrou rendimentos máximos de 2 % para o AA em 3 h e 4 % para o AF em 1 h. Com os catalisadores de Sn não foi encontrado diferenças que pudessem seguir uma ordem, no entanto, aparentemente tempos reacionais menores (1-2 h) são mais favoráveis ao AF e tempos maiores (5-6 h) ao AA, com ambos os precursores  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Por último, os rendimentos máximos de 6 e 5 % de AF alcançados foram com os S(1,2)Sn-Mag e C(1,5)Sn-Mag em 1 h de reação, respectivamente; já para o AA, o rendimento máximo alcançado foi de 4 % com os S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag em 6 h de reação.

**Figura 39** – Rendimento em função do tempo (a) e (b) do ácido acético (AA), (c) e (d) do ácido fórmico (AF), das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e com catalisadores modificados com  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes razões Sn/Si a 150 °C, respectivamente; (e) esquema simplificado do mecanismo de fragmentação retro-aldólica da D-frutose em AA e AF.

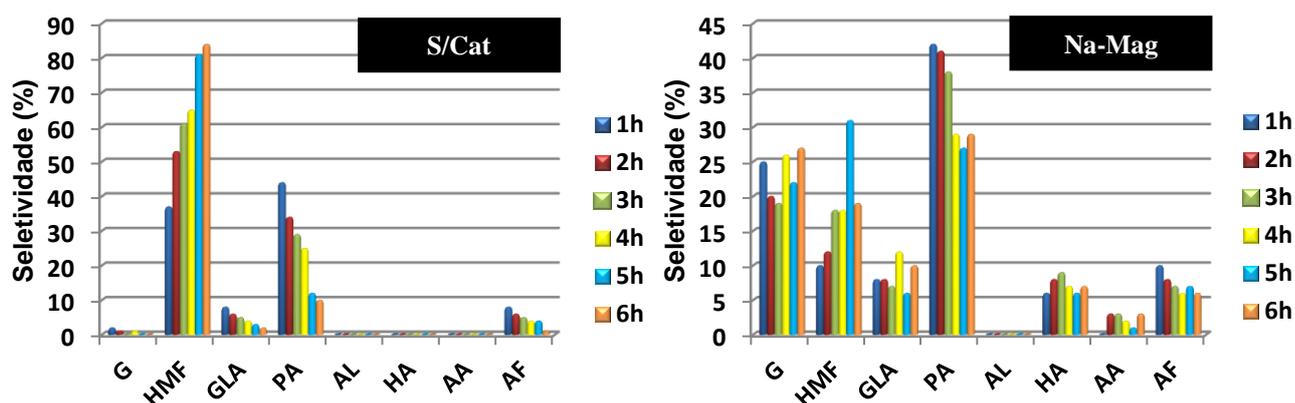


Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

#### 5.4.2 Estudo de seletividade das reações de conversão da D-frutose em água a 150 °C

Os dados de seletividade apresentados nos gráficos da Figura 40 mostram diferenças interessantes sobre o caminho reacional preferencialmente seguido nas reações sem e com catalisador. As reações S/Cat alcançaram de 65-84 % de seletividade a 5-HMF em tempos maiores de reação (4-6 h) e de 44-29 % a PA em tempos menores (1-3 h). Com o uso da Na-Mag houve uma diminuição abrupta do 5-HMF no sistema reacional, em torno de 77 % em 6 h de reação, seguida de um leve aumento de PA (42-38 %, em tempos menores), acompanhada da formação de D-glicose (seletividade máxima de 27 % em 6 h) e outros compostos carbonílicos (GLA, HA, AA e AF) com seletividade  $\leq 12$  %.

**Figura 40 – Gráficos de seletividade em função dos produtos solúveis identificados na conversão da D-frutose em água a 150 °C, reações S/Cat e catalisada com Na-Mag.**



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Percebeu-se no conjunto de dados informados a importante influência da cinética reacional, sugerindo uma competitividade e um favorecimento entre vias distintas, ou seja, ocorreu uma competição entre os mecanismos de desidratação e fragmentação retro-aldólica em função do tempo, ao passo em que a via de desidratação em direção à formação de 5-HMF foi favorecida nas reações S/Cat. Por sua vez, a mesma hipótese de competitividade entre as vias reacionais foi seguida com o uso da Na-Mag, sugerindo um favorecimento em direção a formação dos compostos de fragmentação retro-aldólica, devido a maior distribuição de compostos, que alcançaram um somatório de 66-64 % de seletividade em tempos menores contra 4-8 % de seletividade pela via de formação do 5-HMF; simultaneamente, a formação de D-glicose foi facilitada indicando que houve uma competição entre os mecanismos de Transformação LBAE e de desidratação. Sobre isto, Möller, Harnisch e Schröder (2012)

propuseram que a D-glicose originada pela via de Transformação LBAE pode ainda ser considerada como precursora para a geração de 5-HMF, o que também justifica a diminuição abrupta de 5-HMF nas reações catalisadas com Na-Mag.

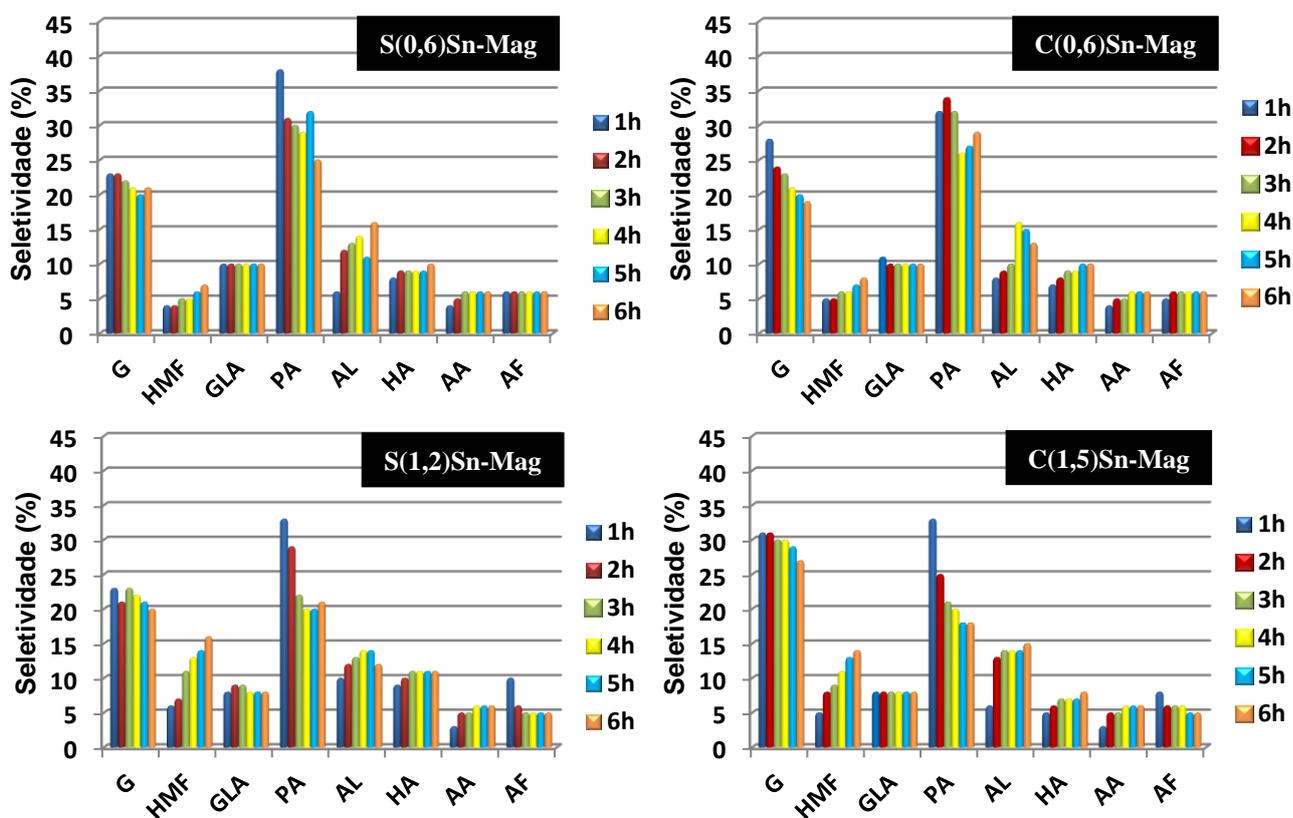
Anteriormente, Wang *et al.* (2013) estudaram sobre a transformação da celulose e seus derivados em solução aquosa com e sem catalisador. Através de um abrangente estudo de cálculos teóricos, revelaram que a fragmentação retro-aldólica da D-frutose foi a etapa mais exigente de energia, em que a barreira energética sem catalisador foi de 32,8 kcal mol<sup>-1</sup> e com catalisador de Pb(III) a energia de ativação decresceu para 22,4 kcal mol<sup>-1</sup>, favorecendo a formação de aldotrioses. Em contraste, a energia de Gibbs para a via de desidratação da D-frutose a 5-HMF foi relativamente baixa (29,1 kcal mol<sup>-1</sup>), sugerindo que a formação de 5-HMF foi mais favorável na ausência de catalisador. Com isso, a termodinâmica envolvida em cada passo da clivagem das ligações C-C da D-frutose é outro fator que pode justificar as preferências das vias reacionais catalisadas ou não.

Nas reações catalisadas (Figura 41), à primeira vista se mostraram com perfis de seletividade equivalentes e, por isso, foi necessário uma análise mais minuciosa, na qual foi levada em consideração a via reacional, o conjunto dos diferentes catalisadores (Na-Mag, S(x)Sn-Mag, C(x)Sn-Mag), a influência do suporte em detrimento da concentração de Sn sobre a seletividade apresentada e a influência dos diferentes precursores. Sendo assim, foi observado que a via favorecida nas reações com S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag foi a retro-aldólica, mostrando ser uma reação bastante robusta para esses sistemas. Neste sentido, percebeu-se a princípio relevante seletividade a AL conjuntamente a promoção de cetotriose e ácidos carboxílicos C<sub>2</sub> e C<sub>1</sub> com menor proporção. Depois, uma certa tendência do aumento da razão Sn/Si com a diminuição da seletividade a PA, ao mesmo tempo em que houve um aumento de GLA e AL (podendo chegar com seletividades máximas de 13 e 27 %, respectivamente). Além disso, a razão Sn/Si pode ter induzido uma maior competitividade entre os mecanismos de desidratação com os de fragmentação retro-aldólica e de Transformação LBAE, pois houve um aumento da seletividade do 5-HMF com o aumento da razão Sn/Si (7, 16, 20 % com S(x)Sn-Mag e 8, 14, 26 % com C(x)Sn-Mag, em 6 h) e, comparativamente, o sistema com a Na-Mag suporta esta ideia de competição. Por último, o C(2,9)Sn-Mag se mostrou mais seletivo a 5-HMF (11-26 %, 1-6 h) do que o S(2,6)Sn-Mag (7-20 %, 1-6 h) em função do tempo reacional.

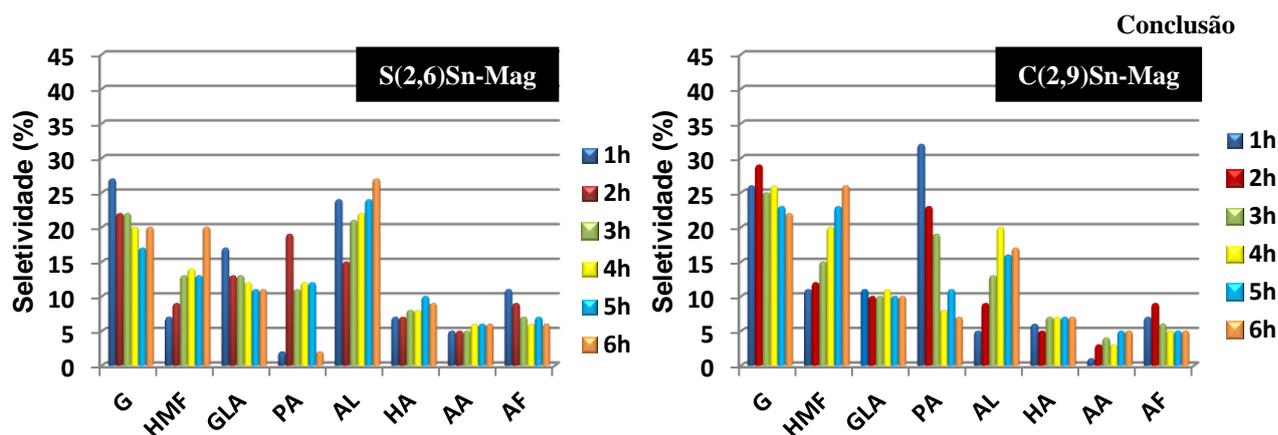
Analisando minuciosamente a via retro-aldólica, estudos indicaram que a etapa de formação do AL passa pela reação de desidratação de GLA → PA seguida do deslocamento de hidreto entre o carbono hemiacetal e o carbono carbonílico adjacente no PA, mudando a posição do grupo carbonila e resultando em AL (HAYASHI, SASAKI, 2005; WANG *et al.*, 2013;

OSMUNDSEN *et al.*, 2012; ORAZON, DAVIS, 2015; DONG *et al.*, 2016; FERRINI *et al.*, 2017). Ainda, especula-se que esse processo de deslocamento de hidreto catalisado por sítios de Sn ocorra através de um único estado de transição, com o PA coordenado ao centro metálico pelos seus dois átomos de oxigênio (TAARNING *et al.*, 2009). Este processo pode ser influenciado pelo tempo, como indicaram os resultados de seletividade apresentados nos gráficos da Figura 41, que apresentaram uma interrelação na formação GLA → PA → AL em função do tempo. Entre os precursores não foi identificada diferença significativa que mostrasse qual seria mais seletivo a AL ou alguma das aldotrioses. Porém, o S(2,6)Sn-Mag mostrou uma maior seletividade a AL (24-27 %, 1-6 h) do que o C(2,9)Sn-Mag (5-17 %, 1-6 h, com seletividade máxima de 20 % em 4 h de reação). Este dado indica que maior quantidade de Sn na rede pode facilitar a transferência de cargas entre a ligação C-C-C na reação de deslocamento de hidreto (Figura 13), promovida pelo aumento da força ácida.

**Figura 41** – Gráficos de seletividade em função dos produtos solúveis identificados na conversão da D-frutose em água a 150 °C: reações catalisadas com S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, em diferentes razões Sn/Si.



Continua

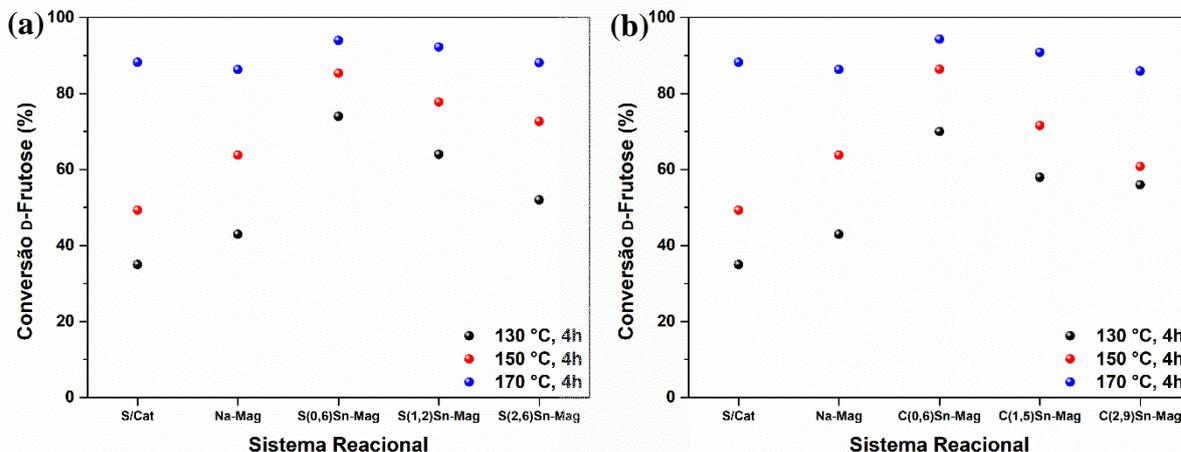


Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

#### 5.4.3 Influência da temperatura nas reações de conversão da D-frutose em água

As reações de Transformação LBAE, desidratação e de fragmentação retro-aldólica da D-frutose em água foram conduzidas em diferentes temperaturas (130, 150 e 170 °C, em 4 h de reação), evidenciando um efeito significativo dessa variável nos dados de conversão e de distribuição dos produtos por via reacional, assim como sua influência na razão Sn/Si. Curiosamente, os gráficos da Figura 42 mostraram o máximo de atividade pelo conjunto de reações analisadas, nas três temperaturas estudadas, tendendo a um patamar ótimo de conversão. Sendo assim, altas conversões foram alcançadas com os catalisadores S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag, nas reações a 130, 150 e 170 °C (74, 85, 94 % e 70, 86, 94 %, respectivamente); isto demonstrou uma das vantagens das reações catalisadas em contraste das reações S/Cat (35, 49 e 88 % para 130, 150 e 170 °C, respectivamente, maiores detalhes dos dados de conversão e rendimento encontram-se no Apêndice D, Tabela D3). Santos *et al.* (2015), em seus sistemas de D-frutose em água catalisados com Sn(IV), observaram a mesma influência de aumento da conversão (~55-99 % em 150-190 °C) e do rendimento (com máximos ~44,7-89,6 % em 150-190 °C) com o aumento da temperatura. Além disso, os catalisadores apresentaram uma tendência: com o aumento da razão Sn/Si há um decréscimo da atividade, ou seja, os catalisadores que apresentaram maior acidez foram menos ativos, independente da temperatura. Provavelmente, isso ocorreu devido a maior hibridização de orbitais de átomos de Sn que provoca maior desdobramento dos orbitais *d* e tende a aumentar para maior razão Sn/Si (ERRICO, 2007; LIU, LIU, FENG, 2010; NASRESFAHANI, SAFAIEE, SHEIKHI, 2018) ou devido ao efeito sinérgico (SHI *et al.*, 2019), que reduz a TC de O<sup>2-</sup> para Sn<sup>4+</sup>, causando um maior impacto eletrônico.

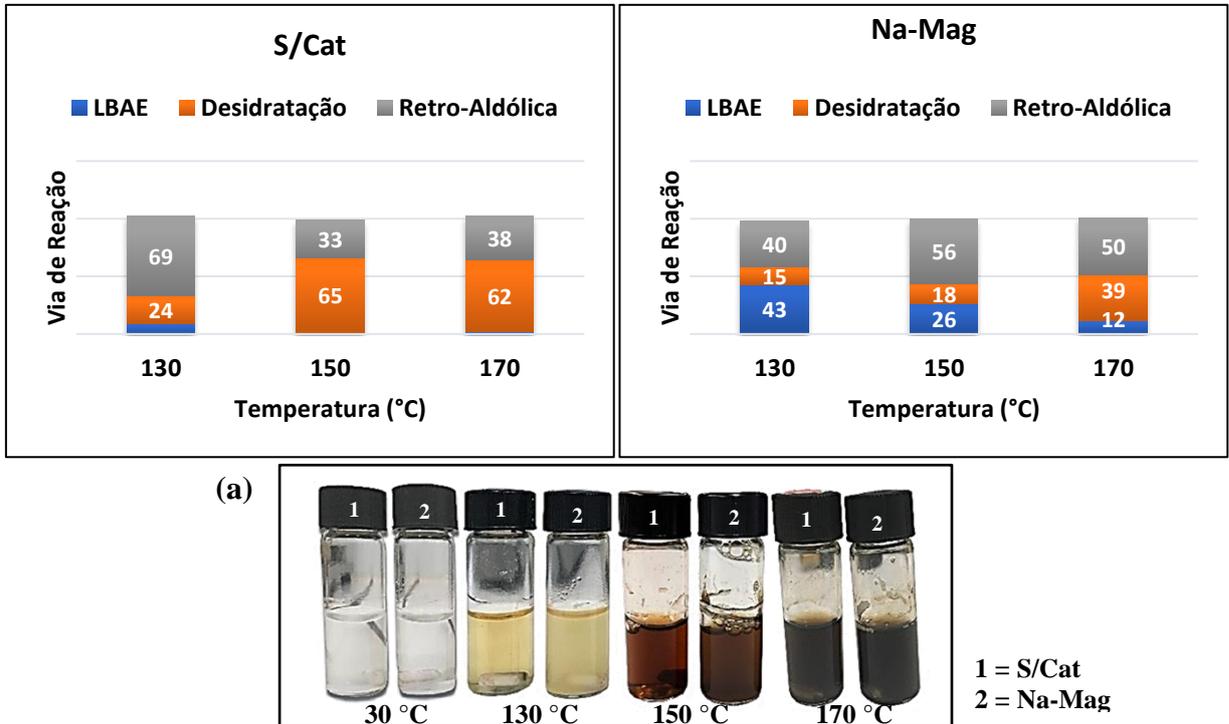
Figura 42 – Atividade térmica e catalítica da D-frutose em água a 130, 150 e 170 °C, por 4 h: (a) conversão das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> em diferentes razões Sn/Si; (b) conversão das reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O em diferentes razões Sn/Si.



Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Convenientemente, foi possível analisar o favorecimento ou a competitividade da via reacional em função das diferentes temperaturas e para isso foi levado em consideração os produtos formados em cada via mecanística. Na Figura 43, as reações S/Cat permitiram um favorecimento na produção de fragmentos C<sub>3</sub> e C<sub>1</sub> pela via retro-aldólica a 130 °C, especificamente, uma maior seletividade a aldotrioses (39 % a PA e 9 % a GLA) seguida da formação de cetotriose (13 % a HA). Por conseguinte, o aumento da temperatura provocou uma competitividade entre os mecanismos de desidratação e fragmentação retro-aldólica, ao passo em que a via de desidratação em direção à formação de 5-HMF foi favorecida nas reações S/Cat (24-62 % de 130-170 °C). Por sua vez, nas reações catalisadas com Na-Mag observou-se que a temperatura de 150 °C foi a ideal para formação dos compostos de fragmentação retro-aldólica, devido a maior distribuição de compostos, que alcançaram um somatório de 56 % de seletividade contra 18 % pela via de formação do 5-HMF e 26 % pelo mecanismo de Transformação LBAE; simultaneamente, a formação de D-glicose foi facilitada a 130 °C indicando que o aumento da temperatura influenciou uma competição entre os mecanismos de Transformação LBAE e de desidratação. O processo de favorecimento da via de desidratação, a formação de 5-HMF e de outros compostos orgânicos menos solúveis, pôde ser visualizado pela intensidade na coloração com o aumento da temperatura de 130-170 °C (Figura 43 (a)).

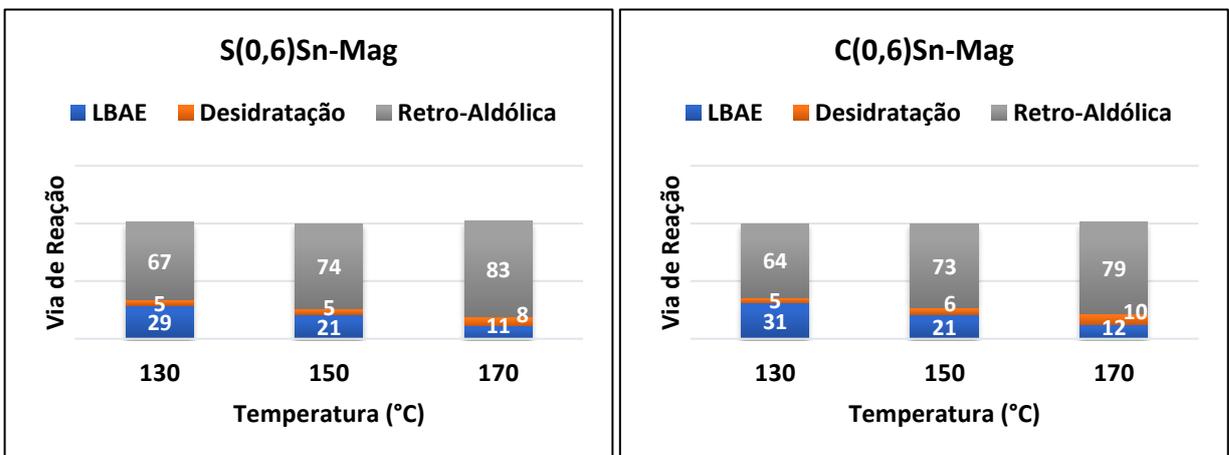
Figura 43 – Gráficos comparativos da via reacional sobre os produtos solúveis identificados em função da temperatura na conversão da D-frutose em água: reações S/Cat, catalisada com Na-Mag e (a) mudança de intensidade na coloração com o aumento da temperatura.



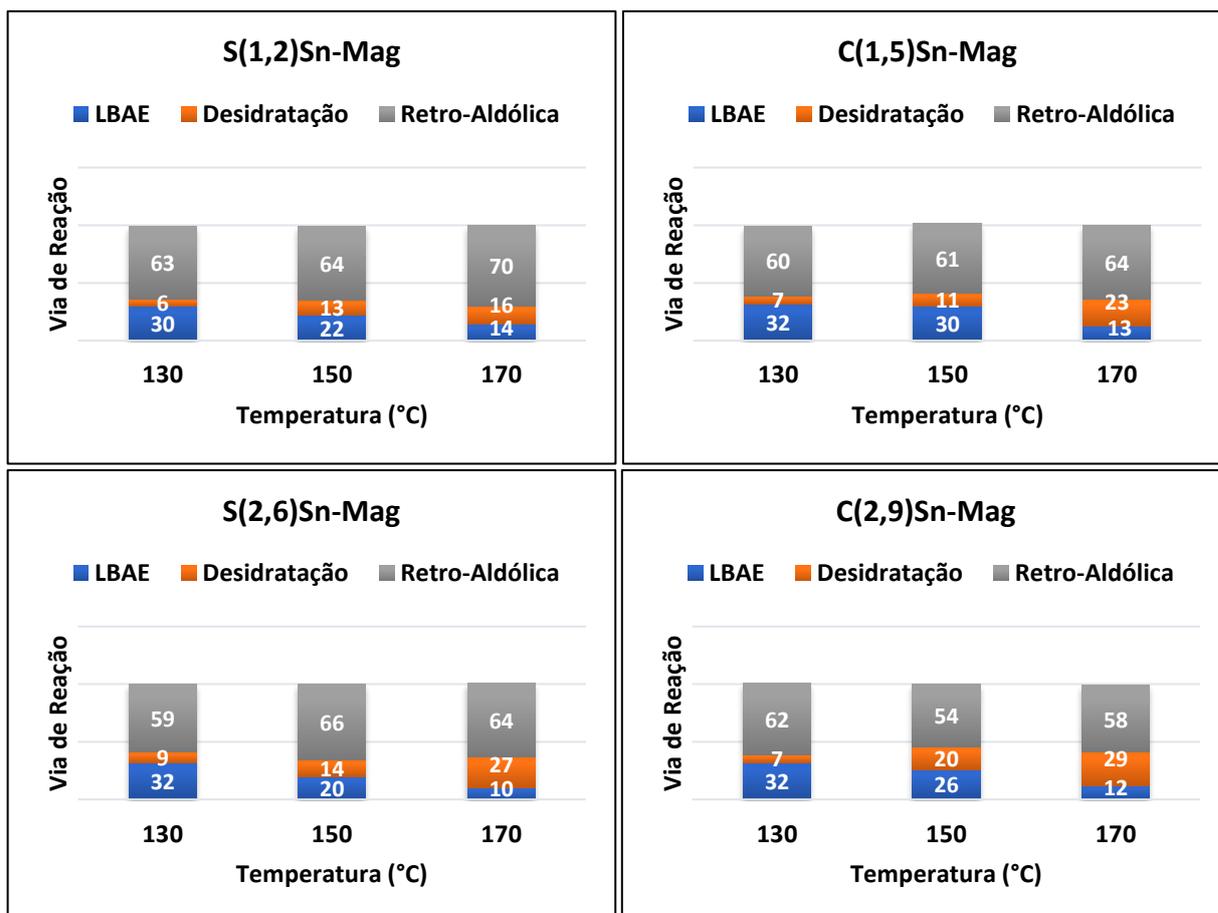
Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Os catalisadores ácidos de Lewis mostraram desempenhos parecidos quanto a via reacional favorecida, fornecendo alta seletividade para fragmentos C<sub>3</sub>-C<sub>1</sub> (até 83 %, Figura 44).

Figura 44 – Gráficos comparativos da via reacional sobre os produtos solúveis identificados em função da temperatura na conversão da D-frutose em água: reações catalisadas com S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag em diferentes razões Sn/Si.



Continua

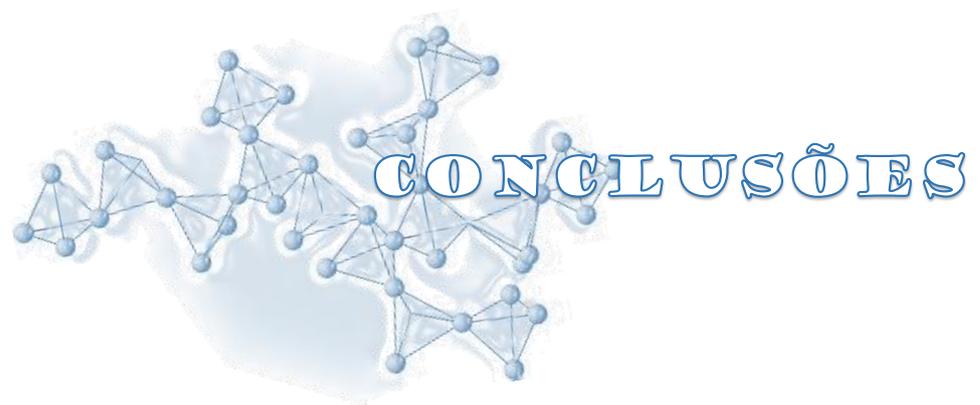


Fonte: elaborada pelo autor, 2020.

Com os catalisadores S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag foi observado um aumento na formação de compostos pela via retro-aldólica com o aumento da temperatura (Figura 44), chamando atenção para seletividade máxima de 18 % a AA em 170 °C. No entanto, a 170 e a 150 °C o aumento da razão Sn/Si levou a diminuição da formação de compostos pela via retro-aldólica (de 83-64 % com o S(x)Sn-Mag e de 79-58 % com o C(x)Sn-Mag, em 170 °C; de 74-66 % com o S(x)Sn-Mag e de 73-54 % com o C(x)Sn-Mag, em 150 °C) devido a um favorecimento na formação de 5-HMF, acompanhada de uma competitividade entre as vias de formação de 5-HMF e D-glicose, já que a 150 e 170 °C a formação de produtos via retro-aldólica se mostrou praticamente constante. Por último, a 130 °C houve favorecimento da via retro-aldólica para ambos os precursores de Sn.

Claramente os catalisadores com Sn se mostraram preferidos para as reações de fragmentação retro-aldólica, principalmente a PA e AL alcançando seletividade máxima de 30 e 22 %, respectivamente. No entanto, observou-se um decaimento na formação de compostos carbonílicos pela via retro-aldólica devido ao aumento da razão Sn/Si e não pelo aumento da temperatura, o que fez seguir vias alternativas de reação (TOLBORG *et al.*, 2016). Esta

tendência pode estar diretamente relacionada com a estrutura do catalisador, coordenação do Sn, empacotamento das lamelas, presença de moléculas de água nos sítios ou aumento da hidrofobicidade. Este último, ainda pode ser comprovado pela interrupção do processo de reidratação do 5-HMF para outros compostos, como ácido levulínico. Li *et al.* (2014) e Tolborg *et al.* (2014) relataram que as propriedades texturais afetaram fortemente a atividade catalítica, devido à maior ou menor acessibilidade dos locais ativos. Além disso, os possíveis efeitos de confinamento, como observado na redução por MPV sob Sn- $\beta$ , não podem ser desprezados (AL-NAYILI, YAKABI, HAMMOND, 2016; KOEHLE, LOBO, 2016).



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados de síntese mostraram que nos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag a substituição de átomos de Si por Sn foi eficaz, chamando atenção para o procedimento de síntese direta através do método hidrotérmico, pelo qual foram sintetizadas com sucesso as magadiítas funcionalizadas pela incorporação de um precursor de estanho ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  ou  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), em diferentes razões Sn/Si (0,003; 0,007; 0,015). Ainda, os materiais apresentaram alto grau de cristalinidade, excelente ordenamento estrutural, sem aparência de outras fases ou contaminações, espaçamento basal de 1,5 nm e sítios ácidos de Lewis de fracos a moderados.

Os resultados das micrografias (MEV/MET) e as isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  indicaram a formação de materiais com estruturas lamelares, com predominância de meso- e macroporosidade. Para Na-Mag e C(x)Sn-Mag, observou-se a formação de aglomerados laminados semelhantes a rosetas. Já os S(x)Sn-Mag exibiram uma morfologia caracterizada como couve-flor. Por sua vez, ficou evidente a presença do Sn(IV) como centro metálico, a substituição isomórfica de alguns átomos de Si por Sn, reconheceu a presença da formação das ligações Si-O-Si ou Sn-O-Si, relacionadas a vibrações internas da estrutura  $\text{TO}_4$  (T = Si ou Sn) ou T-O-T, comum a estrutura de todas as zeólitas ou estanossilicatos em termos de tetraedros e algumas unidades de construção secundária, como estruturas anelares.

Dados de espectroscopia eletrônica mostraram a presença de modos vibracionais  $E_g$ ,  $A_{1g}$  e  $B_{2g}$ , todos ativos no Raman, relacionados a formação da estrutura rutilo tetragonal (fase mais estável) pertencente ao grupo de pontos  $D_{4h}^{14}(\text{P}4_2/\text{mnm})$ . Além disso, os espectros de UV-Vis confirmaram a ausência de  $\text{SnO}_2$  nos materiais e observou-se uma intensa absorção em 220 nm que sugeriu a presença de espécies de Sn tetragonais dispersas no material. Ainda, os cinco orbitais  $d$  do átomo de Sn, na estrutura do tipo rutilo tetragonal apresentada pelos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, provavelmente desdobram-se em quatro níveis energéticos no campo cristalino  $D_{4h}$ , os modos não degenerados  $A_{1g}(d_{z^2})$ ,  $B_{1g}(d_{x^2-y^2})$  e  $B_{2g}(d_{xy})$  e o modo  $E_g$  (duplamente degenerado,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ).

Os testes catalíticos de conversão da D-frutose foram conduzidos em escala de laboratório, os quais produziram um amplo espectro de diferentes moléculas de importância industrial, inclusive 5-HMF e ácido láctico. Tais sistemas catalíticos alcançaram uma conversão de até 89 %, em 6h de reação e uma crescente conversão com a progressão do tempo. No entanto, aparentemente em tempos menores (1-3 h) há uma maior atividade catalítica desses

materiais do que em tempos maiores de reação (4-6 h), frente a conversão térmica. Além disso, os catalisadores apresentaram uma tendência com relação à atividade: com o aumento da razão Sn/Si há um decréscimo da atividade, ou seja, os catalisadores que apresentaram maior acidez foram menos ativos. Por conseguinte, as reações catalisadas alcançaram um rendimento de  $\leq 70$  %, em 2 h de reação. No entanto, para rendimento total, o tempo não foi um parâmetro a ser considerado proeminente.

O conjunto de dados informados na seletividade mostrou a importante influência da cinética reacional, sugerindo uma competição entre os mecanismos de desidratação e fragmentação retro-aldólica em função do tempo, ao passo em que a via de desidratação em direção à formação de 5-HMF foi favorecida nas reações S/Cat. Com o uso da Na-Mag, houve um favorecimento em direção a formação dos compostos de fragmentação retro-aldólica, devido a maior distribuição de compostos, que alcançaram um somatório de 66-64 % de seletividade em tempos menores contra 4-8 % de seletividade pela via de formação do 5-HMF, a 150 °C. Nas reações a 150 °C com S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag a via favorecida foi a retro-aldólica, mostrando ser uma reação bastante robusta para esses sistemas. Neste sentido, percebeu-se, a princípio, relevante seletividade a AL e que o processo de deslocamento de hidreto a AL pode ser influenciado pelo tempo. Ainda, entre os precursores não foi identificada diferença significativa que mostrasse qual seria mais seletivo a AL ou alguma das aldotrioses. Porém, o S(2,6)Sn-Mag mostrou uma maior seletividade a AL (24-27 %, 1-6 h) do que o C(2,9)Sn-Mag (5-17 %, 1-6 h, com seletividade máxima de 20 % em 4 h de reação). Contrariamente, o C(2,9)Sn-Mag se mostrou mais seletivo a 5-HMF (11-26 %, 1-6 h) do que o S(2,6)Sn-Mag (7-20 %, 1-6 h) em função do tempo reacional.

Além da influência do tempo nesses sistemas, o aumento da temperatura (150-170 °C) provocou uma competitividade ou um favorecimento entre vias mecanísticas distintas. Claramente os catalisadores com Sn se mostraram singulares para as reações de fragmentação retro-aldólica, principalmente a PA e AL alcançando seletividade máxima de 30 e 22 %, respectivamente. No entanto, observou-se um decaimento na formação de compostos carbonílicos pela via retro-aldólica devido ao aumento da razão Sn/Si e não pelo aumento da temperatura, o que fez seguir vias alternativas de reação. Por último, os mecanismos estudados demonstraram a versatilidade frente a potencial atividade da D-frutose para formação de moléculas de interesse industrial e, assim, a seletividade tornou-se o ponto chave para o desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de processos.



## 7 PERSPECTIVAS

Apesar da ampla gama de técnicas empregadas na caracterização dos catalisadores de estanho (S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag), ainda são necessárias pesquisas com o uso de técnicas menos triviais voltadas para um maior refinamento da estrutura molecular, eletrônica e óptica dos estanossilicatos. Além de uma avaliação sistemática da estabilidade sob condições de reação dos catalisadores para melhor entender os fatores que influenciam a estrutura-atividade na reação de conversão da D-frutose, assim como, otimizar os materiais para futura aplicação em processos catalíticos específicos. Dentre os principais estudos necessários para dar sequência a este trabalho pode-se destacar:

- Aplicação do Método de Rietveld para determinar de forma precisa a estrutura dos materiais Na-Mag, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, através de um estudo sistemático da evolução da fase cristalográfica durante e após a síntese (FEI *et al.*, 2015; JANA *et al.*, 2016; CÓRDOBA, PONCE, SAYAGUÉS, 2017). Sabe-se que a magadiíta é um material ainda com modelo cristalino indeterminado de fórmula geral ideal  $(\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2[\text{Si}_x\text{O}_{2x+2}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , onde x é igual a quatorze (PÁL-BORBÉLY, AUROUX, 1995) e esse tipo de estudo é essencial para contribuição da elucidação de um modelo.
- Determinar parâmetros estruturais, eletrônicos e ópticos por análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  ou testes *in situ* de espectroscopia  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer e cálculos computacionais envolvendo a TFD no estado sólido (HASNIP *et al.*, 2014; HAN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017; NASRESFAHANI, SAFAIEE, SHEIKHI, 2018), no intuito de confirmar algumas hipóteses levantadas neste estudo relacionadas à presença de moléculas de água no centro metálico, estado de coordenação, quebra da degenerescência e uma possível sobreposição de orbitais com o aumento da razão Sn/Si e acessibilidade dos sítios de Sn.
- Aprimorar os estudos de estabilidade térmica por FTIR, UV-Vis e ressonância magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  a fim de verificar mudanças estruturais e de coordenação do centro de Sn. Assim como, realizar estudos de estabilidade hidrotérmica (KOOLI *et al.*, 2006; MOURA, PRADO, 2009) e determinar a natureza dos sítios ácidos de Lewis, configurações postuladas como fechada e aberta dos centros metálicos de Sn(IV) na estrutura da magadiíta (FERRINI *et al.*,

2017). Estes dados podem ser importantes para otimização do processo de síntese e obtenção de materiais com atividade controlada para aplicação em catálise.

- Realizar testes de reuso dos catalisadores sob as mesmas condições reacionais descritas na metodologia deste trabalho e determinar o montante de carbono pela análise de COT para mensurar o percentual de compostos de baixa solubilidade (SANTOS *et al.*, 2015).
- Otimizar as reações de conversão da D-frutose a fim de obter maiores rendimentos e seletividades para fragmentos moleculares de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> (aldoses, cetoses e ácidos carboxílicos, principalmente AL), pelo mecanismo de fragmentação retro-aldólica (HAYASHI, SASAKI, 2005; AIDA *et al.*, 2007; MÖLLER, HARNISCH, SCHRÖDER, 2012; OSMUNDTSEN *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013; ORAZON, DAVIS, 2015; DONG *et al.*, 2016). Talvez uma maneira de minimizar a formação de produtos secundários e melhorar os rendimentos de AL seja adicionar íons alcalinos no catalisador de Sn durante sua síntese ou na mistura de reação, como um sal (TOLBORG *et al.*, 2015; TOLBORG *et al.*, 2016).
- Desenvolver métodos *in situ* para a análise do catalisador sob condições de reação para compreender a identidade e os mecanismos de desativação dos sítios de Sn ocasionados por deposição de carbono, além de diferentes configurações do sítio de Sn que podem potencialmente se interconverter durante a reação catalítica, tais como mudanças entre a configuração aberta e fechada, estado de hidratação, migração da espécie metálica, lixiviação. Como consequência, as características reveladas pela caracterização *ex situ* (realizadas em materiais secos), podem não corresponder necessariamente ao estado real do catalisador em condições de reação (BERMEJO-DEVAL *et al.*, 2012).



# REFERÊNCIAS

## REFERÊNCIAS

ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 70 (2017) 1040–1051.

AIDA, T. M.; TAJIMA, K.; WATANABE, M.; SAITO, Y.; KURODA, K.; NONAKA, T.; HATTORI, H.; SMITH JR., R. L.; ARAI, K. Reactions of D-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100MPa. **J. of Supercritical Fluids**, 42 (2007) 110–119.

ALMEIDA, R. K. S.; PAZ, G. L.; BÁFERO, G. B.; PASTORE, H. O. Properties of layered [Al]- and [V, Al]-magadiite catalysts as revealed by ethanol dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, 284 (2019) 1-9.

ALMOND, G. G.; HARRIS, R. K.; FRANKLIN, K. R. A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite. **J. Mater. Chem.**, 7, 4 (1997) 681–687.

AL-NAYILI, A.; YAKABI, K.; HAMMOND, C. Hierarchically porous BEA stannosilicates as unique catalysts for bulky ketone conversion and continuous operation. **J. Mater. Chem. A**, 4 (2016) 1373-1382.

ANTAL Jr, M. J.; MOK, W. S. L.; RICHARDS, G. N. Mechanism of formation of 5(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. **Carbohydrate Research**, 199 (1990) 91-109.

ASSARY, R. S.; CURTISS, L. A. Theoretical Study of 1,2-Hydride Shift Associated with the Isomerization of Glyceraldehyde to Dihydroxy Acetone by Lewis Acid Active Site Models. **J. Phys. Chem. A**, 115, 31 (2011) 8754–8760.

AUROUX, A.; SPRINCEANA, D.; GERVASIN, A. Support Effects on de-NO<sub>x</sub> Catalytic Properties of Supported Tin Oxides. **Journal of Catalysis**, 195 (2000) 140–150.

BAERLOCHER, C. H.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Structure Types. 6<sup>th</sup> edition, Amsterdam: **Elsevier**, 2007.

BARCLAY, T.; GINIC-MARKOVIC, M.; JOHNSTON, M. R.; COOPER, P.; PETROVSKY, N. Observation of the keto tautomer of D-fructose in D<sub>2</sub>O using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, 347 (2012) 136–141.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C. Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, 1 (1996) 76-87.

BERMEJO-DEVAL, R.; ASSARY, R. S.; NIKOLLA, E.; MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; HWANG, S.-J.; PALSDOTTIR, A.; SILVERMAN, D.; LOBO, R. F.; CURTISS, L. A.; DAVIS, M. E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. **PNAS**, 109, 25 (2012) 9727–9732.

- BHOWMICK, G. D.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, 247 (2018) 1144–1154.
- BI, Y.; BLANCHARD, J.; LAMBERT, J-F.; MILLOT, Y.; CASALE, S.; ZENG, S.; NIE, H.; LI, D. Role of the Al source in the synthesis of aluminum magadiite. **Appl. Clay Sci.**, 57 (2012) 71-78.
- BICKER, M.; KAISER, D.; OTT, L.; VOGEL, H. Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. **J. of Supercritical Fluids**, 36 (2005) 118–126.
- BILGILI, F.; KOÇAK, E.; BULUT, Ü.; KUŞKAYA, S. Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 71 (2017) 830–845.
- BORONAT, M.; CORMA, A.; RENZ, M.; VIRUELA, P. M. Predicting the Activity of Single Isolated Lewis Acid Sites in Solid Catalysts. **Chem. Eur. J.**, 12 (2006) 7067–7077.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chem.**, 12 (2010) 539-554.
- BRAGG, W. L. The structure of silicates. **Zeit. Kri.st.**, 74 (1930) 237-305.
- BRANDT, A.; SCHWIEGER, W.; BERGK, K-H. Development of a Model Structure for the Sheet Silicate Hydrates Ilerite, Magadiite, and Kenyaite. **Cryst. Res. Technol.**, 23, 9 (1988) 1201-1203.
- BRICKER, O. P. Stability constants and gibbs free energies of formation of magadiite and kenyaite. **The American Mineralogist**, 54 (1969) 1026-1033.
- BRINDLEY, G. W. Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions. **The American Mineralogist**, 54 (1969) 1583-1591.
- BULLER, S.; STRUNK, J. Nanostructure in energy conversion. **Journal of Energy Chemistry**, 25, 2 (2016) 171-190.
- CHEN, Y.; YU, G.; LI, F.; WEI, J. Structure and photoluminescence of composite based on ZnO particles inserted in layered magadiite. **Applied Clay Science**, 88–89 (2014) 163–169.
- CHEN, S. S.; MANEERUNG, T.; TSANG, D. C. W.; OK, Y. S.; WANG, C.-H. Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 328 (2017) 246–273.
- CHO, H. J.; GOULD, N. S.; VATTIPALLI, V.; SABNIS, S.; CHAIKITTISILP, W.; OKUBO, T.; XU, B.; FAN, W. Fabrication of hierarchical Lewis acid Sn-BEA with tunable hydrophobicity for cellulosic sugar isomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 278 (2019) 387-396.

- CÓRDOBA, J. M.; PONCE, M.; SAYAGUÉS, M. J. Structure evolution in the  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  system by Rietveld analysis. **Solid State Ionics**, 303 (2017) 132–137.
- CORMA, A.; NEMETH, L. T.; RENZ, M.; VALENCIA, S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations. **Nature**, 412 (2001) 423–425.
- DAPSENS, P. Y.; MONDELLI, C.; JAGIELSKI, J.; HAUERT, R.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Hierarchical Sn-MFI zeolites prepared by facile top-down methods for sugar isomerisation. **Catalysis Science & Technology**, 4, 8 (2014) 2302–2311.
- DESHPANDE, N.; PARULKAR, A.; JOSHI, R.; DIEP, B.; KULKARNI, A.; BRUNELLI, N. A. Epoxide ring opening with alcohols using heterogeneous Lewis acid catalysts: Regioselectivity and mechanism. **Journal of Catalysis**, 370 (2019) 46–54.
- DÍAZ, U.; CORMA, A. Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids. **Dalton Trans.**, 43 (2014) 10292–10316.
- DIJKMANS, J.; DUSSELIER, M.; JANSSENS, W.; TREKELS, M.; VANTOMME, A.; BREYNAERT, E.; KIRSCHHOCK, C.; SELS, B. F. An Inner-/Outer-Sphere Stabilized Sn Active Site in  $\beta$ -Zeolite: Spectroscopic Evidence and Kinetic Consequences. **ACS Catal.**, 6 (2016) 31–46.
- DOMINE, M. E.; MARINAS, A.; SHELDON, R. A. Biomass valorization into fuels, energy, materials and chemicals (UBIOCHEM-IV). **Catalysis Today**, 257, 2 (2015) 151–153.
- DONG, W.; SHEN, Z.; PENG, B.; GU, M.; ZHOU, X.; XIANG, B.; ZHANG, Y. Selective Chemical Conversion of Sugars in Aqueous Solutions without Alkali to Lactic Acid Over a Zn-Sn-Beta Lewis Acid-Base Catalyst. **Sci. Rep.**, 6:26713 (2016), DOI: 10.1038/srep26713.
- DUSSELIER, M.; WOUWE, P. V.; DEWAELE, A.; MAKSHINA, E.; SELS, B. F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. **Energy Environ. Sci.**, 6, 5 (2013) 1415, DOI: 10.1039/c3ee00069a.
- DUTTA, P. K.; SHIEH, D. C.; PURI, M. Correlation of framework Raman bands of zeolites with structures. **Zeolites**, 8 (1988) 306–309.
- ERRICO, L. A. Ab initio FP-LAPW study of the semiconductors SnO and SnO<sub>2</sub>. **Physica B**, 389 (2007) 140–144.
- EYPERT-BLAISON, C.; HUMBERT, B.; MICHOT, L. J.; PELLETIER, M.; SAUZÉAT, E.; VILLIÉRAS, F. Structural Role of Hydration Water in Na- and H-Magadiite: A Spectroscopic Study. **Chem. Mater.**, 13 (2001) 4439–4446.
- EUGSTER, H. P. Hydrous Sodium Silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of Bedded Chert. **Science**, New Series, 157, 3793 (1967) 1177–1180.
- FABA, L.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Recent developments on the catalytic technologies for the transformation of biomass into biofuels: A patent survey. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 51 (2015) 273–287.

- FAN, C.; HUANG, B.; PAN, C.; ZHANG, J.; WEN, H.; YANG, J.; SUN, Y. Synthesis of flake-like mesoporous silicate having multiple metal centers and catalytic application for conversion of D-(-)-fructose into fine chemicals. **Materials Chemistry and Physics**, 200 (2017) 295-307.
- FAN, B.; ZHANG, J.; LI, R.; FAN, W. In situ preparation of functional heterogeneous organotin catalyst tethered on SBA-15. **Catal. Lett.**, 121 (2008) 297-302.
- FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, 189 (2012) 2-27.
- FEI, L.; YANHUI, L.; ZHONGXIAO, S.; KEWEI, X.; ZHI, Z.; HONG, C. Rietveld Study on Evolution of Crystalline Structure of YSZ Nanoparticles during Co-Precipitation Synthesis. **Rare Metal Materials and Engineering**, 44, 11 (2015) 2716-2720.
- FERRINI, P.; DIJKMANS, J.; CLERCQ, R. D.; VYVER, S. V.; DUSSELIER, M.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. Lewis acid catalysis on single site Sn centers incorporated into silica hosts. **Coordination Chemistry Reviews**, 343 (2017) 220-255.
- FESTEL, G. Market Structure and Growth Rates of Industrial Biorenewables. **Industrial Biorenewables**, 9 (2016) 245-254, doi:10.1002/9781118843796.ch9.
- FLOOD, A. E.; JOHNS, M. R.; WHITE, E. T. Mutarotation of d-fructose in aqueous-ethanolic solutions and its influence on crystallisation. **Carbohydrate Research**, 288 (1996) 45-56.
- FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de flossicatos com organossilanos. **Quim. Nova**, 26, 5 (2003) 699-707.
- GARCÉS, J. M.; ROCKE, S. C.; CROWDER, C. E.; HASHA, D. L. Hypothetical structures of magadiite and sodium octosilicate and structural relationships between the layered alkali metal silicates and the mordenite- and pentasil-group zeolites. **Clays and Clay Minerals**, 36, 5 (1988) 409-418.
- HAN, L.; WEN, C.; WU, Z.; WANG, J.; CHANG, L.; FENG, G.; ZHANG, R.; KONG, D.; LIU, J. Density functional theory investigations into the structures and acidity properties of Ti-doped SSZ-13 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, 237 (2017) 132-139.
- HANEDA, M.; OHZU, S-I.; KINTAICHI, Y.; SHIMIZU, K-I.; SHIBATA, J.; YOSHIDA, H.; HAMADA, H. Sol-Gel Prepared Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for the Selective Reduction of NO with Propene. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 74 (2001) 2075-2081.
- HASNIP, P. J.; REFSON, K.; PROBERT, M. I. J.; YATES, J. R.; CLARK, S. J.; PICKARD, C. J. Density functional theory in the solid state. **Phil. Trans. R. Soc. A**, 372 (2014) 20130270, <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2013.0270>.
- HAYASHI, Y.; SASAKI, Y. Tin-catalyzed conversion of trioses to alkyl lactates in alcohol solution. **Chem. Commun.**, (2005) 2716-2718.
- HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Química Inorgânica. 4 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- HU, B.; LU, Q.; JIANG, X.-Y.; LIU, J.; CUI, M.-S.; DONG, C.-Q.; YANG, Y.-P. Formation mechanism of hydroxyacetone in glucose pyrolysis: A combined experimental and theoretical study. **Proceedings of the Combustion Institute**, 37 (2019) 2741-2748.

- HU, L.; LIN, L.; WU, Z.; ZHOU, S.; LIU, S. Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 74 (2017) 230–257.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chem. Rev.**, 106, 9 (2006) 4044–4098.
- JACOBS, P. A.; BEYER, H. K.; VALYON, J. Properties of the end members in the Pentasil-family of zeolites: characterization as adsorbents. **Zeolites**, 1 (1981) 161-168.
- JANA, Y. M.; HALDER, P.; BISWAS, A. A.; ROYCHOWDHURY, A.; DAS, D.; DEY, S.; KUMAR, S. Synthesis, X-ray Rietveld analysis, infrared and Mössbauer spectroscopy of  $R_2FeSbO_7$  ( $R^{3+} = Y, Dy, Gd, Bi$ ) pyrochlore solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 656 (2016) 226-236.
- JANSEN, J. C.; van der GAAG, F. J.; van BEKKUM, H. Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by i.r. spectroscopy. **Zeolites**, 4 (1984) 369-372.
- JIANG, N.; QI, W.; WU, Z.; SU, R.; HE, Z. “One-pot” conversions of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-ceramic powder and hydrochloric acid. **Catalysis Today**, 302 (2018) 94-99.
- KABYEMELA, B. M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R. M.; ARAI, K. Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38 (1999) 2888-2895.
- KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 94 (2018) 340-362.
- KAMARULZAMAN, N.; AZIZ, N. D. A.; KASIM, M. F.; CHAYED, N. F.; SUBBAN, R. H. Y.; BADAR, N. Anomalies in wide band gap  $SnO_2$  nanostructures. **Journal of Solid State Chemistry**, 277 (2019) 271-280.
- KATIYAR, R. S.; DAWSON, P.; HARGREAVE, M. M.; WILKINSON, G. R. Dynamics of the rutile structure III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of  $SnO_2$ . **J. Phys. C: Solid State Phys.**, 4 (1971) 2421-2431.
- KIM, C-Y.; RIU, D-H. Raman scattering, electrical and optical properties of fluorine-doped tin oxide thin films with (200) and (301) preferred orientation. **Materials Chemistry and Physics**, 148 (2014) 810-817.
- KNOPS-GERRITS, P-P.; DE VOS, D. E.; FEIJEN, E. J. P.; JACOBS, P. A. Raman spectroscopy on zeolites. **Microporous Materials**, 8 (1997) 3-17.
- KO, Y.; KIM, S. J.; KIM, M.; PARK, J-H.; PARISE, J. B.; UH, Y. S. New route for synthesizing Mn-silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, 30 (1999) 213–218.
- KOEHLER, M.; LOBO, R. F. Lewis acidic zeolite Beta catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of furfural. **Catalysis Science & Technology**, 6, 9 (2016) 3018–3026.
- KOOLI, F.; MIANHUI, L.; ALSHAHATEET, S. F.; CHEN, F.; YINGHUI, Z. Characterization and thermal stability properties of intercalated Na-magadiite with

cetyltrimethylammonium (C16TMA) surfactants. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 67 (2006) 926–931.

LAGALY, G.; BENEKE, K.; WEISS, A. Magadiite and H-Magadiite: I. Sodium Magadiite and Some of Its Derivative. **American Mineralogist**, 60 (1975a) 642–649.

LAGALY, G.; BENEKE, K.; WEISS, A. Magadiite and H-Magadiite: II. H-Magadiite and its intercalation compounds. **American Mineralogist**, 60 (1975b) 650–658.

LAGALY, G.; BENEKE, K.; WEISS, A. Organic complexes of synthetic magadiite. **Proc. Int. Clay Conf. Madrid**, (1972) 663–673.

LÁZÁR, K.; SZELECZKY, A. M.; MAL, N. K.; RAMASWAMY, A. V. In situ  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer spectroscopic study on MFI, MEL, and MTW tin silicalites. **Zeolites**, 19 (1997) 123–127.

LICHTENTHALER, F. W.; PETERS, S. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. **C. R. Chimie**, 7 (2004) 65–90.

LI, L.; COLLARD, X.; BERTRAND, A.; SELS, B. F.; PESCARMONA, P. P.; APRILE, C. Extra-small porous Sn-silicate nanoparticles as catalysts for the synthesis of lactates. **Journal of Catalysis**, 314 (2014) 56–65.

LI, S.; JOSEPHSON, T.; VLACHOS, D. G.; CARATZOULAS, S. The origin of selectivity in the conversion of glucose to fructose and mannose in Sn-BEA and Na-exchanged Sn-BEA zeolites. **Journal of Catalysis**, 355 (2017) 11–16.

LI, W.; SU, M.; ZHANG, T.; MA, Q.; FAN, W. Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over potassium-promoted Sn-MFI catalyst. **Fuel**, 237 (2019) 1281–1290.

LIU, H.; LIU, Z.-T.; REN, J.; LIU, Q.-J. Structural, electronic, mechanical, dielectric and optical properties of  $\text{TiSiO}_4$ : First-principles study. **Solid State Communications**, 251 (2017) 43–49.

LIU, O.-J.; LIU, Z.-T.; FENG, L.-P. First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal  $\text{SnO}_2$  and SnO. **Computational Materials Science**, 47 (2010) 1016–1022.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the  $\text{NH}_3$ -TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, 47 (2001) 293–301.

LOZAC'H, M.; ŠVRČEK, V.; ASKARI, S.; MARIOTTI, D.; OHASHI, N.; KOGANEZAWA, T.; MIYADERA, T.; MATSUBARA, K. Semiconducting silicon-tin alloy nanocrystals with direct bandgap behavior for photovoltaic devices. **Materials Today Energy**, 7 (2018) 87–97.

LUO, H. Y.; LEWIS, J. D.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Lewis Acid Zeolites for Biomass Conversion: Perspectives and Challenges on Reactivity, Synthesis, and Stability. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, 7 (2016) 663–692.

MAMAIEVA, V.; SAHLGREN, C.; LINDÉN, M. Mesoporous silica nanoparticles in medicine - Recent advances. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 65 (2013) 689–702.

MAYER, S. F.; FALCÓN, H.; DIPAOLA, R.; RIBOTA, P.; MOYANO, L.; MORALES-DELAROSA, S.; MARISCAL, R.; CAMPOS-MARTÍN, J. M.; ALONSO, J. A.; FIERRO, J. L. G. Dehydration of fructose to HMF in presence of  $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Sb}_x\text{Te}_{(2-x)}\text{O}_6$  ( $x=1, 1.1, 1.25$ ) in  $\text{H}_2\text{O}$ -MIBK. **Molecular Catalysis**, (2019) 110276, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.025>.

MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Zeolites – From curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, 142 (2011) 423–438.

McCULLOCH, L. A new highly silicious soda-silica compound. **J. Am. Chem. Soc.**, 74 (1952) 2453-2456.

McNAUGHT, A. D.; Wilkinson, A. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. **British Royal Society of Chemistry**, 2nd edition, Cambridge:UK, 1997.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catal. Sci. Tech.**, 5 (2015) 765–771.

MERLE, P.; PASCUAL, J.; CAMASSEL, J.; MATHIEU, H. Uniaxial-stress dependence of the first-order Raman spectrum of rutile. I. Experiments. **Physical Review B**, 21, 4 (1980) 1617-1626.

MIECZNIKOWSKI, A.; HANUZA, J. Application of the long chain approach to the structure and vibrational spectra of X and Y zeolites. **Zeolites**, 5 (1985) 188-193.

MIGLIO, A.; SANIZ, R.; WAROQUIERS, D.; STANKOVSKI, M.; GIANTOMASSI, M.; HAUTIER, G.; RIGNANESE, G-M.; GONZE, X. Computed electronic and optical properties of  $\text{SnO}_2$  under compressive stress. **Optical Materials**, 38 (2014) 161–166.

MILIORDOS, E.; CARATZOULAS, S.; VLACHOS, D. G. A periodic-DFT study of retro-aldol fragmentation of fructose on  $\text{MoO}_3$ . **Applied Catalysis A: General**, 530 (2017) 75–82.

MLIKI, K.; TRABELSI, M. Chemicals from biomass: Efficient and facile synthesis of 5,5'(oxy-bis(methylene))bis-2-furfural from 5-hydroxymethylfurfural. **Industrial Crops and Products**, 78 (2015) 91–94.

MOLINER, M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes. **Dalton Trans.**, 43 (2014) 4197–4208.

MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. **PNAS**, 107, 14 (2010) 6164-6168.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, 25, 1 (2016) 10–25.

MÖLLER, M.; HARNISCH, F.; SCHRÖDER, U. Microwave-assisted hydrothermal degradation of fructose and glucose in subcritical water. **Biomass and Bioenergy**, 39 (2012) 389-398.

MOURA, A. O.; PRADO, A. G. S. Effect of thermal dehydration and rehydration on Na-magadiite structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, 330 (2009) 392–398.

MOURA, H. M.; BONK, F. A.; VINHAS, R. C. G.; LANDERS, R.; PASTORE, H. O. Aluminium-Magadiite: From Crystallization Studies to a Multifunctional Material. **CrystEngComm**, 13 (2011) 5428-5438.

MOURA, H. M.; PASTORE, H. O. Functionalized mesoporous solids based on magadiite and [Al]-magadiite. **Dalton Trans.**, 43 (2014) 10471–10483.

MUKHERJEE, A.; DUMONT, M.-J.; RAGHAVAN, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, 72 (2015) 143-183.

NASRESFAHANI, SH.; SAFAIEE, R.; SHEIKHI, M. H. A dispersion-corrected DFT insight into the structural, electronic and CH<sub>4</sub> adsorption properties of small tin-oxide clusters. **Journal of Alloys and Compounds**, 757 (2018) 382-392.

OLIVEIRA, M. E. R.; FILHO, E. C. S.; FILHO, J. M.; FERREIRA, S. S.; OLIVEIRA, A. C.; CAMPOS, A. F. Catalytic performance of kenyaite and magadiite lamellar silicates for the production of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters. **Chemical Engineering Journal**, 263 (2015) 257-267.

ORAZOV, M.; DAVIS, M. E. Tandem catalysis for the production of alkyl lactates from ketohexoses at moderate temperatures. **PNAS**, 112, 38 (2015) 11777-11782.

OSMUNDTSEN, C. M.; HOLM, M. S.; DAHL, S.; TAARNING, E. Tin-containing silicates: structure–activity relations. **Proc. R. Soc. A**, 468 (2012) 2000–2016.

OZAWA, K.; ISO, F.; NAKAO, Y.; CHENG, Z.; FUJII, H.; HASE, M.; YAMAGUCHI, H. Preparation and characterization of Ag-magadiite nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, 27 (2007) 2665–2669.

PÁL-BORBÉLY, G.; AUROUX, A. Acidity of isomorphically substituted crystalline silicic acids with layer structure. I. H-magadiite. **Catalysis by Microporous Materials Studies**, 94 (1995) 55-62.

PARULKAR, A., SPANOS, A., DESHPANDE, N., & BRUNELLI, N. A. Synthesis and Catalytic Testing of Lewis Acidic Nano Zeolite Beta for Epoxide Ring Opening with Alcohols. **Applied Catalysis A: General**, 577 (2019) 28-34.

PAZ, G. L.; MUNSIGNATTI, E. C. O.; PASTORE, H. O. Novel Catalyst with Layered Structure: Metal Substituted Magadiite. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 422 (2016) 43-50.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, 34 (1997) 281-305.

PETERSON, A. A.; VOGEL, F.; LACHANCE, R. P.; FRÖLING, M.; ANTAL JR., M. J.; TESTER, J. W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy Environ. Sci.**, 1 (2008) 32–65.

PINNAVAIA, T. J.; JOHNSON, I. D.; LIPSICAS, M. A <sup>29</sup>Si MAS NMR Study of Tetrahedral Site Distributions in the Layered Silicic Acid H<sup>+</sup>-Magadiite (H<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>.nH<sub>2</sub>O) and in Na<sup>+</sup>-Magadiite (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>.nH<sub>2</sub>O). **Journal of Solid State Chemistry**, 63 (1986) 118-121.

PIRES, C. T. G. V. M. T.; OLIVEIRA JR., N. G.; AIROLDI, C. Structural incorporation of titanium and/or aluminum in layered silicate magadiite through direct syntheses. **Materials Chemistry and Physics**, 135 (2012) 870-879.

ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Synthesis of mesoporous molecular sieves. **Stud. Surf. Sci Catal.**, 57 (2005) 91-110.

SAMANTA, S.; MAL, N. K.; MANNA, A.; BHAUMIK, A. Mesoporous tin silicate: an efficient liquid phase oxidative dehydrogenation catalyst. **Appl. Catal., A**, 273 (2004) 157-161.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.; van GRIEKEN, R.; SERRANO, D. P.; MELERO, J. A. On the Sn(II) and Sn(IV) incorporation into the AFI-structured AlPO<sub>4</sub>-based framework: the first significantly acidic SnAPO-5. **J. Mater. Chem.**, 19 (2009) 6833–6841.

SANTOS, J. B.; ALBUQUERQUE, N. J. A.; ZANTA, C. L. P. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. **RSC Adv.**, 5 (2015) 90952–90959.

SANTOS, T. V.; AVELINO, D. O. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Mixed oxides based on SnO<sub>2</sub> impregnated with MoO<sub>3</sub>: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, 114 (2018) 120-123.

SAWA, M.; NIWA, M.; MURAKAMI, Y. Relationship between acid amount and framework aluminum content in mordenite. **Zeolites**, 10 (1990) 532-538.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHMAL, M.; CARDOSO, D. Catalysis Update from Brazil. **Cattech**, 7, 1 (2003) 6-9.

SEBY, F.; POTIN-GAUTIER, M.; GIFFAUT, E.; O.F.X. DONARD, O. F. X. A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 65 (2001) 3041-3053.

SERGENT, N.; EPIFANI, M.; COMINI, E.; FAGLIA, G.; PAGNIER, T. Interactions of nanocrystalline tin oxide powder with NO<sub>2</sub>: A Raman spectroscopic study. **Sensors and Actuators B**, 126 (2007) 1–5.

SCHWIEGER, W.; HEIDEMANN, D.; BERGK, K. H. High-resolution solid-state silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of synthetic sodium silicates hydrates. **Rev. Chim. Minerale**, 22 (1985) 639-650.

SHAH, P.; RAMASWAMY, A.V.; LAZAR, K.; RAMASWAMY, V. Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, 100 (2007) 210-226.

SHALLENBERGER, R. S. Intrinsic chemistry of fructose. **Pure & Appl. Chem.**, 50 (1978) 1409-1420.

SHELDON, R. A. Atom utilisation, E factors and the catalytic solution. **C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie: Chemistry**, 3 (2000) 541–551.

SHELDON, R. A. Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 422 (2016) 3-12.

SHELDON, R. A. Utilisation of biomass for sustainable fuels and chemicals: Molecules, methods and metrics. **Catalysis Today**, 167 (2011) 3–13.

SHEN, Y.; JARBOE, L.; BROWN, R.; WEN, Z. A thermochemical–biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, 33, 8 (2015) 1799–1813.

SHI, N.; LIU, Q.; HE, X.; CEN, H.; JU, R.; ZHANG, Y.; MA, L. Production of lactic acid from cellulose catalyzed by easily prepared solid  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ . **Bioresource Technology Reports**, 5 (2019) 66–73.

SILVA, A. N.; PINTO, R. C. F.; FREIRE, P. T. C.; JUNIOR, J. A. L.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M. Temperature and high pressure effects on the structural features of catalytic nanocomposites oxides by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 138 (2015) 763-773.

SILVA, J. M. D. E.; PAUL, G.; BENDALL, J.; BISIO, C.; MARCHESI, L.; PASTORE, H. O. Novel insights on magadiite disaggregation: a multitechnique study on thermal stability. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 15 (2013) 13434-13445.

SPECK Jr., J. C. The Lobry De Bruyn-Alberda Van Ekenstein Transformation. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, 13 (1958) 63-103.

SUPRONOWICZ, W.; ROESSNER, F. Influence of Sn and Al heteroatoms on the synthesis of Ilerite. **Clays and Clay Minerals**, 59, 1 (2011) 95–105.

SUPRONOWICZ, W.; ROESSNER, F.; SCHWIEGER, W.; MEILIKHOV, M.; ESKEN, D. Synthesis and properties of Sn-containing magadiite. **Clays and Clay Minerals**, 60, 3 (2012) 254–264.

SZOSTAK, R.; NAIR, V.; THOMAS, T. L. Incorporation and stability of iron in molecular-sieve structures ferrisilicate analogues of Zeolite ZSM-5. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1**, 83 (1987) 487-494.

TAARNING, E.; SARAVANAMURUGAN, S.; HOLM, M. S.; XIONG, J.; WEST, R. M.; CHRISTENSEN, C. H. Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars. **ChemSusChem**, 2 (2009) 625–627.

THAPA, I.; MULLEN, B.; SALEEM, A.; LEIBIG, C.; BAKER, R. T.; GIORGI, J. B. Efficient green catalysis for the conversion of fructose to levulinic acid. **Applied Catalysis A: General**, 539 (2017) 70–79.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 87, 9-10 (2015) 1051-1069.

TIAN, C.; BAO, C.; BINDER, A.; ZHU, Z.; HU, B.; GUO, Y.; ZHAO, B.; DAI, S. An efficient and reusable “hairy” particle acid catalyst for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose in water. **Chem. Commun.**, 49 (2013) 8668-8670.

TIAN, C.; ZHU, X.; CHAI, S.-H.; WU, Z.; BINDER, A.; BROWN, S.; LI, L.; LUO, H.; GUO, Y.; DAI, S. Three-Phase Catalytic System of H<sub>2</sub>O, Ionic Liquid, and VOPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> Solid Acid for Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem**, 7, 6 (2014) 1703-1709.

TOLBORG, S.; KATERINOPOULOU, A.; FALCONE, D. D.; SÁDABA, I.; OSMUNDTSEN, C. M.; DAVIS, R. J.; TAARNING, E.; FRISTRUP, P.; HOLM, M. S. Incorporation of tin affects crystallization, morphology, and crystal composition of Sn-Beta. **J. Mater. Chem. A**, 2 (2014) 20252–20262.

TOLBORG, S.; SÁDABA, I.; OSMUNDTSEN, C. M.; FRISTRUP, P.; HOLM, M. S.; TAARNING, E. Tin-containing Silicates: Alkali Salts Improve Methyl Lactate Yield from Sugars. **ChemSusChem**, 8, 4 (2015) 613-617.

TOLBORG, S.; MEIER, S.; SARAVANAMURUGAN, S.; FRISTRUP, P.; TAARNING, E.; SÁDABA, I. Shape-selective Valorization of Biomass-derived Glycolaldehyde using Tin-containing Zeolites. **ChemSusChem**, 9, 21 (2016) 3054-3061.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, 385 (2010) 1–13.

van der GRAAFF, W. N. P.; LI, G.; MEZARI, B.; PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J. M. Synthesis of Sn-Beta with Exclusive and High Framework Sn Content. **ChemCatChem**, 7, 7 (2015) 1152-1160.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chem. Mat.**, 6 (1994) 2317-2326.

WANG, C.; CHEN, X.; QI, M.; WU, J.; GÖZAYDIN, G.; YAN, N.; ZHONG, H.; JIN, F. Room Temperature, Near-Quantitative Conversion of Glucose into Formic Acid. **Green Chem.**, (2019), DOI: 10.1039/C9GC02201E.

WANG, C-F.; SARPARANTA, M. P.; MÄKILÄ, E. M.; HYVÖNEN, M. L. K.; LAAKKONEN, P. M.; SALONEN, J. J.; HIRVONEN, J. T.; AIRAKSINEN, A. J.; SANTOS, H. A. Multifunctional porous silicon nanoparticles for cancer theranostics. **Biomaterials**, 48 (2015) 108-118.

WANG, L.; WANG, H.; LIU, F.; ZHENG, A.; ZHANG, J.; SUN, Q.; LEWIS, J. P.; ZHU, L.; MENG, X.; XIAO, F.-S. Selective Catalytic Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose by Adjusting Catalyst Wettability. **ChemSusChem**, 7, 2 (2014) 402-406.

WANG, Q.; ZHANG, Y.; ZHENG, J.; HU, T.; MENG, C. Synthesis, structure, optical and magnetic properties of interlamellar decoration of magadiite using vanadium oxide species. **Microporous and Mesoporous Materials**, 244 (2017(b)) 264-277.

WANG, S-F.; LIN, M-L.; SHIEH, Y-N.; WANG, Y-R.; WANG S-J. Organic modification of synthesized clay-magadiite. **Ceramics International**, 33 (2007) 681–685.

WANG, Y.; DENG, W.; WANG, B.; ZHANG, Q.; WAN, X.; TANG, Z.; WANG, Y.; ZHU, C.; CAO, Z.; WANG, G.; HUILIN WAN, H. Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water. **Nature Communications**, 4:2141 (2013), DOI: 10.1038/ncomms3141.

WANG, Y-R.; WANG, S-F.; CHANG, L-C. Hydrothermal synthesis of magadiite. **Applied Clay Science**, 33, 1 (2006) 73–77.

WHEELDON, I.; CHRISTOPHER, P.; BLANCH, H. Integration of heterogeneous and biochemical catalysis for production of fuels and chemicals from biomass. **Current Opinion in Biotechnology**, 45 (2017) 127–135.

YATMAZ, E.; TURHAN, I. Carob as a carbon source for fermentation technology. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, 16 (2018) 200–208.

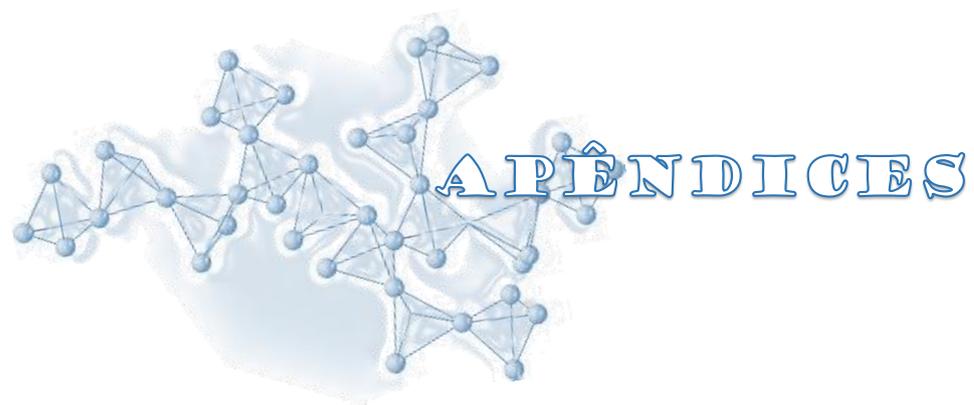
YU, I. K. M.; ONG, K. L.; TSANG, D. C. W.; HAQUE, M. A.; KWAN, T. H.; CHEN, S. S.; UISAN, K.; KULKARNI, S.; LIN, C. S. K. Chemical transformation of food and beverage waste-derived fructose to hydroxymethylfurfural as a value-added product. **Catalysis Today**, 314 (2018) 70–77.

YU, Y.; XIONG, G.; LI, C.; XIAO, F-S. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, 46, 1 (2001) 23-34.

XAVIER, N. M.; LUCAS, S. D.; RAUTER, A. P. Zeolites as efficient catalysts for key transformations in carbohydrate chemistry. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 305 (2009) 84–89.

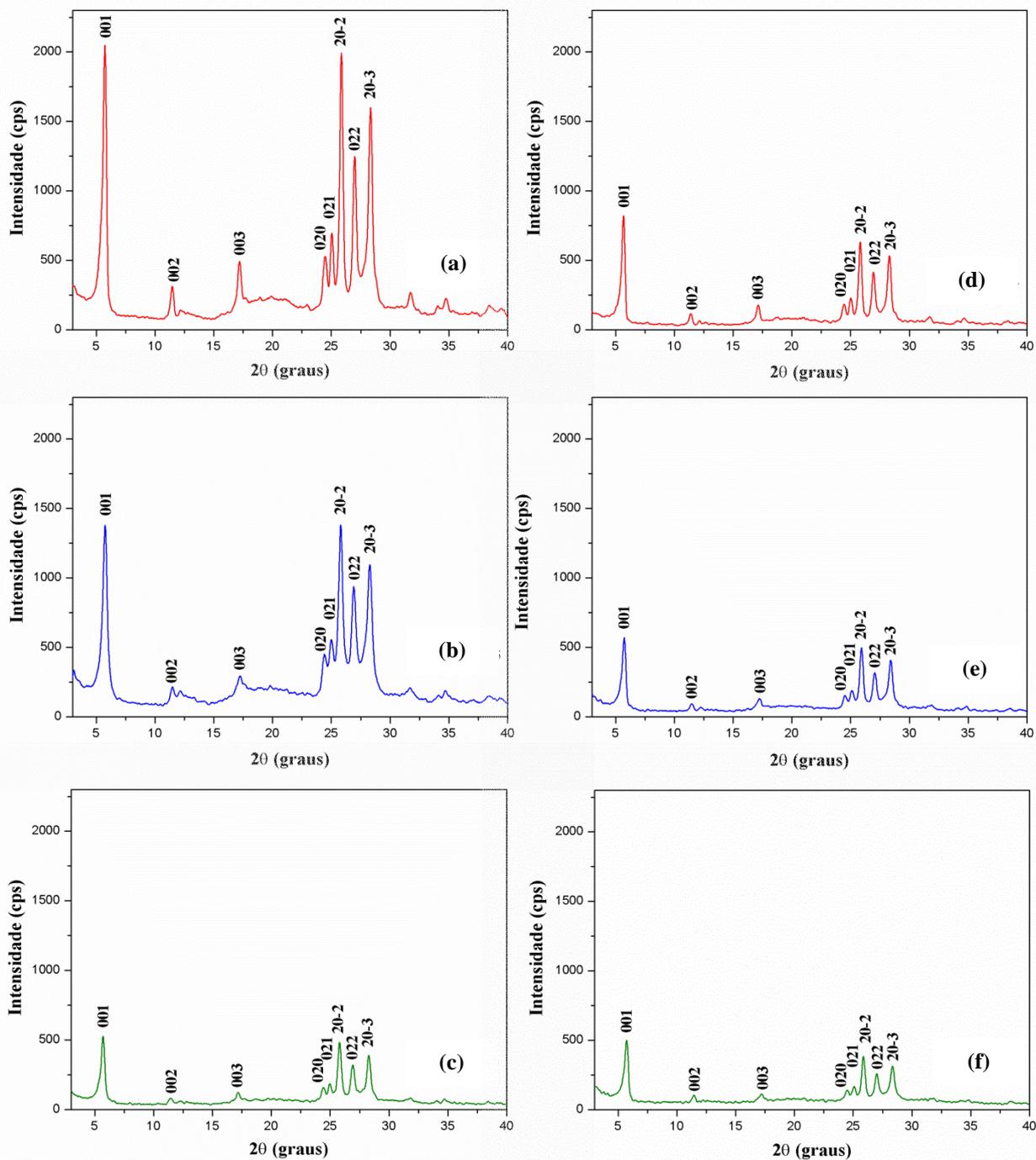
ZHANG, Y.; WANG, S.; XIAO, Z.; CHEN, T.; WANG, G. Mesoporous silica-anchored organotin as heterogeneous catalyst for the transesterification of dimethyl carbonate with phenol. **Res. Chem. Intermed.**, 42 (2016) 7213-7222.

ZOLTAI, T. Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures. **The American Mineralogist**, 45 (1960) 960-973.



# APÊNDICES

## APÊNDICE A: Difratomas



**Figura A1 – Materiais sintetizados com Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> a 150 °C por 72 h, em diferentes razões Sn/Si: (a) 0,003; (b) 0,007 e (c) 0,015. Materiais sintetizados com SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O a 150 °C por 72 h, em diferentes razões Sn/Si: (d) 0,003; (e) 0,007 e (f) 0,015.**

## APÊNDICE B: Resultados de FTIR e Raman

**Tabela B1 - Absorções das bandas observadas no FTIR das amostras Na-Mag, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag nas diferentes razões Sn/Si, levando em consideração as operações de simetria do grupo de pontos  $C_{2h}$  ao qual a magadiíta pertence e ao grupo de pontos  $D_{4h}^{14}$  da fase mais estável rutilo tetragonal.**

Deslocamento ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de vibração	Atribuições
1237 e 1175		Presença de anéis de cinco membros (JACOBS <i>et al.</i> , 1981; JANSEN <i>et al.</i> , 1984; GARCÉS <i>et al.</i> , 1988).
1100 a 850	$\nu_{as}$	Heteroátomo na estrutura da magadiíta, T-O-Si (SZOSTAK <i>et al.</i> , 1987; KO <i>et al.</i> , 1999; MOURA <i>et al.</i> , 2011; PIRES <i>et al.</i> , 2012; SUPRONOWICZ <i>et al.</i> , 2012; CHEN <i>et al.</i> , 2014; WANG <i>et al.</i> , 2017b).
816 e 784	$\nu_s$	Ligação do tipo Si-O-Si na magadiíta (MOURA <i>et al.</i> , 2011; CHEN <i>et al.</i> , 2014; WANG <i>et al.</i> , 2017b).
620, 577 e 543		Estrutura formada em blocos por anéis de cinco membros (JACOBS <i>et al.</i> , 1981; JANSEN <i>et al.</i> , 1984).
463	$\delta_s$	Ligação do tipo Si-O-Si e O-Si-O na magadiíta (CHEN <i>et al.</i> , 2014; WANG <i>et al.</i> , 2017b).

**Tabela B2 - Sinais observadas no Raman das amostras Na-Mag, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag nas diferentes razões Sn/Si, levando em consideração as operações de simetria do grupo de pontos  $C_{2h}$ .**

Deslocamento ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional	Atribuição/Atividade
1041	$\nu_{as}$	Ligação do tipo T-O-T (KNOPS-GERRITS <i>et al.</i> , 1997; EYPERT-BLAISON <i>et al.</i> , 2001; OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2015).
816	$\nu_s$	
777	$B_{2g}$	(R)
619	$A_{1g}$	(R)
537	$E_u$	(IV)
460	$E_g \times E_g$	(R)
393	$A_{2g}$	(S)
326	$E_u$	(IV)
242	$E_u$	(IV)
101	$B_{1g}$	(R)

(R) = importante para atividade no Raman, (IV) = importante para atividade no infravermelho, (S) = modo silencioso (MERLE *et al.*, 1980; SERGENT *et al.*, 2007; KIM, RIU, 2014; SILVA *et al.* 2015).

## APÊNDICE C: Curvas de calibração e cromatogramas

Tabela C1 – Dados obtidos da equação da reta  $y = a+bx$  de cada padrão usado para construção das curvas de calibração em diferentes concentrações.

Padrão	CoL	CoA	r <sup>2</sup>	Concentração (ppm)	t <sub>Ret</sub> (min)
D-frutose	396,486	4,221	0,993	20, 200, 2000, 4000, 6000 e 8000	8,77
D-glicose	-181,795	4,228	0,986	20, 200, 2000, 4000, 6000 e 8000	8,07
HMF	710,535	4,843	0,999	80, 800, 1600, 2400, 3200 e 4000	26,38
GLA	152,335	4,440	0,993	40, 400, 800, 1200, 1600 e 2000	9,81
PA	42,983	0,867	0,992	40, 400, 800, 1200, 1600 e 2000	10,84
AL	39,304	1,166	0,989	40, 400, 800, 1200, 1600 e 2000	11,32
HA	242,266	1,678	0,987	40, 400, 800, 1200, 1600 e 2000	14,91
AA	-32,865	2,702	0,997	20, 40, 100, 500, 1000 e 1500	13,08
AF	171,444	1,970	0,993	40, 400, 800, 1200, 1600 e 2000	12,07

CoL = coeficiente linear, CoA = coeficiente angular, r<sup>2</sup> = coeficiente de determinação, t<sub>Ret</sub> = tempo de retenção.

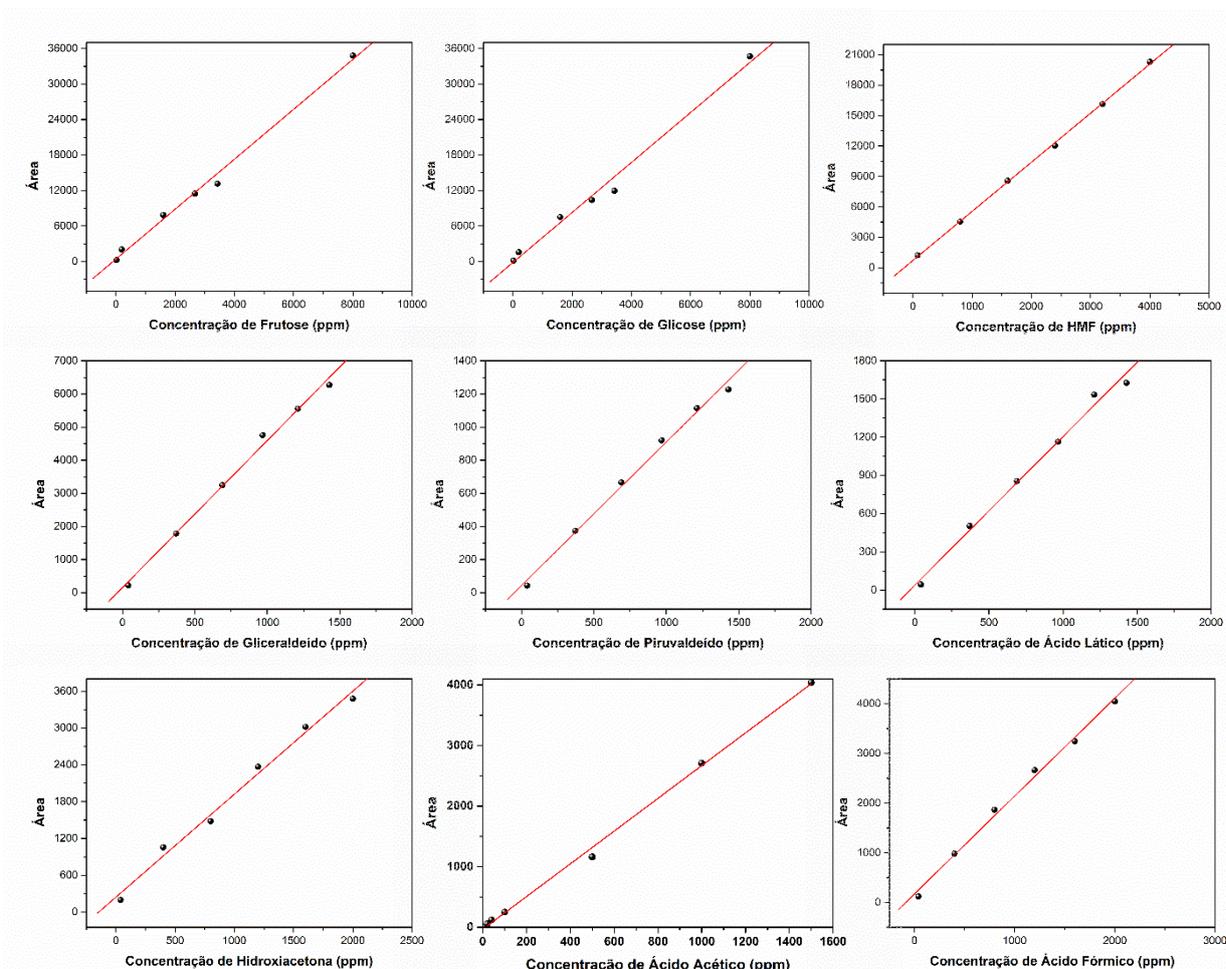


Figura C1 – Curvas de calibração (gráficos de área em função da concentração) dos padrões usados para identificação dos produtos obtidos nas reações de conversão da D-frutose.

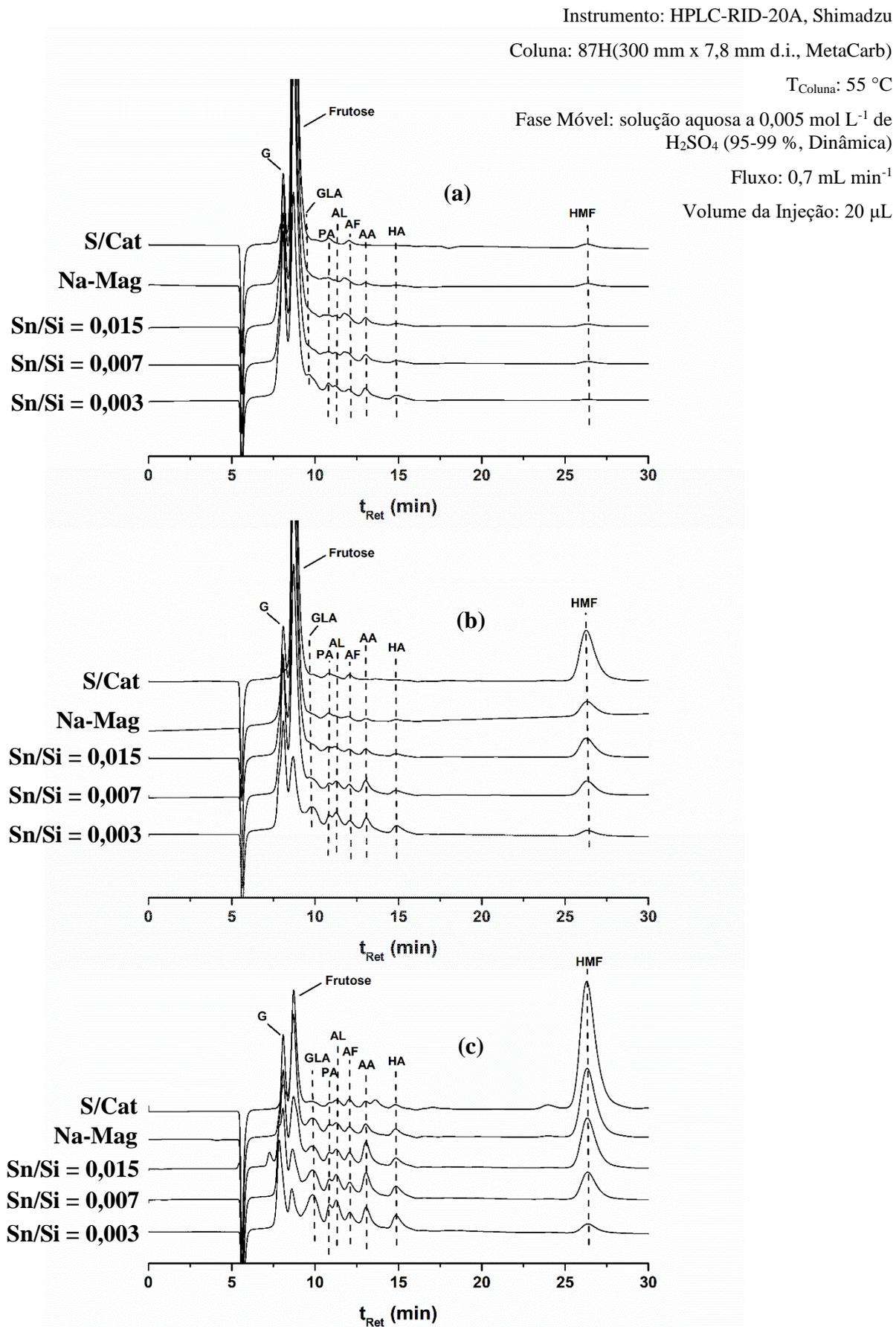


Figura C2 – Cromatogramas obtidos por CLAE das reações de conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a (a) 130 °C, (b) 150 °C e (c) 170 °C.

### APÊNDICE D: Dados de conversão, rendimento e seletividade

Tabela D1 – Produtos solúveis identificados na conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a 150 °C (Rendimento (%)).

Amostra	Tempo (h)	Rendimento (%)								C <sub>Frutose</sub> (%)	R <sub>Total</sub> (%)
		G	HMF	GLA	PA	AL	HA	AA	AF		
S/Cat	1	0,4	7	1,5	8	-	-	-	2	21	18
	2	0,1	13	1,5	8	-	-	-	1	34	24
	3	0,1	19	1,5	9	-	-	-	2	43	30
	4	0,2	24	1,6	9	-	-	-	2	49	36
	5	-	26	0,8	4	-	-	-	1	55	32
	6	-	32	0,8	4	-	-	-	1	62	38
Na-Mag	1	10	4	3,1	17	-	2	0,1	4	52	40
	2	10	6	4	20	-	4	1	4	56	48
	3	9	8	3,5	18	-	4	2	3	57	48
	4	12	8	5	13	-	3	1	3	64	45
	5	9	13	2,5	12	-	3	1	3	66	42
	6	12	9	4	13	-	3	1	3	69	46
S(0,6)Sn-Mag	1	14	3	6	24	4	5	3	4	84	64
	2	16	3	7	22	9	6	4	4	81	70
	3	15	4	7	21	9	6	4	4	85	68
	4	16	4	7	21	11	7	4	4	85	75
	5	14	4	7	22	8	6	4	4	87	68
	6	14	5	7	17	11	7	4	4	88	68
S(1,2)Sn-Mag	1	14	3	4,7	19	6	5	2	6	66	59
	2	14	5	6	19	7	6	3	4	70	64
	3	13	6	5	12	7	6	3	3	72	55
	4	12	7	5	11	8	6	3	3	75	55
	5	11	8	5	11	8	6	4	3	77	56
	6	12	10	5	13	7	7	4	3	77	59
S(2,6)Sn-Mag	1	12	3	7	1	11	3	2	5	56	45
	2	11	5	7	10	8	4	3	4	62	51
	3	11	6	7	5	10	4	2	3	66	49
	4	10	7	6	6	12	4	3	3	73	52
	5	9	7	6	6	12	5	3	4	81	51
	6	11	11	6	1	15	5	3	3	73	55
C(0,6)Sn-Mag	1	17	3	7	20	5	4	3	3	77	62
	2	15	3	6	21	6	5	3	4	82	64
	3	15	4	6	21	7	6	3	4	85	65
	4	14	4	6	16	10	6	4	4	86	64
	5	13	5	6	17	10	6	4	4	89	64
	6	12	5	6	18	8	6	4	4	89	64
C(1,5)Sn-Mag	1	17	3	4,6	18	4	3	2	5	63	55
	2	15	4	4	12	6	3	2	3	66	50
	3	15	5	4	11	7	3	3	3	71	50
	4	14	6	4	10	7	3	3	3	72	49
	5	15	6	4	9	7	3	3	3	72	51
	6	13	7	4	9	7	4	3	3	76	49
C(2,9)Sn-Mag	1	11	5	5	14	2	2	0,5	3	52	43
	2	15	6	5	11	4	3	1	4	53	50
	3	11	7	5	9	6	3	2	3	57	45
	4	11	9	5	4	8	3	1	2	61	43
	5	11	11	5	5	7	3	2	2	63	46
	6	11	13	5	3	9	4	3	2	67	50

C<sub>Frutose</sub> = percentual de conversão obtido pela Eq. 4.4, R<sub>Total</sub> = percentual de rendimento total obtido pela Eq. 4.5.

Tabela D2 – Produtos solúveis identificados na conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a 150 °C (Seletividade (%)).

Amostra	Tempo (h)	Seletividade (%)							
		G	HMF	GLA	PA	AL	HA	AA	AF
<b>S/Cat</b>	1	2	37	8	44	-	-	-	8
	2	1	53	6	34	-	-	-	6
	3	-	61	5	29	-	-	-	5
	4	1	65	4	25	-	-	-	4
	5	-	81	3	12	-	-	-	4
	6	-	84	2	10	-	-	-	3
<b>Na-Mag</b>	1	25	10	8	42	-	6	-	10
	2	20	12	8	41	-	8	3	8
	3	19	18	7	38	-	9	3	7
	4	26	18	12	29	-	7	2	6
	5	22	31	6	27	-	6	1	7
	6	27	19	10	29	-	7	3	6
<b>S(0,6)Sn-Mag</b>	1	23	4	10	38	6	8	4	6
	2	23	4	10	31	12	9	5	6
	3	22	5	10	30	13	9	6	6
	4	21	5	10	29	14	9	6	6
	5	20	6	10	32	11	9	6	6
	6	21	7	10	25	16	10	6	6
<b>S(1,2)Sn-Mag</b>	1	23	6	8	33	10	9	3	10
	2	21	7	9	29	12	10	5	6
	3	23	11	9	22	13	11	5	5
	4	22	13	8	20	14	11	6	5
	5	21	14	8	20	14	11	6	5
	6	20	16	8	21	12	11	6	5
<b>S(2,6)Sn-Mag</b>	1	27	7	17	2	24	7	5	11
	2	22	9	13	19	15	7	5	9
	3	22	13	13	11	21	8	5	7
	4	20	14	12	12	22	8	6	6
	5	17	13	11	12	24	10	6	7
	6	20	20	11	2	27	9	6	6
<b>C(0,6)Sn-Mag</b>	1	28	3	11	32	8	7	4	5
	2	24	5	10	34	9	8	5	6
	3	23	6	10	32	10	9	5	6
	4	21	6	10	26	16	9	6	6
	5	20	7	10	27	15	10	6	6
	6	19	8	10	29	13	10	6	6
<b>C(1,5)Sn-Mag</b>	1	31	5	8	33	6	5	3	8
	2	31	8	8	25	13	6	5	6
	3	30	9	8	21	14	7	5	6
	4	30	11	8	20	14	7	6	6
	5	29	13	8	18	14	7	6	5
	6	27	14	8	18	15	8	6	5
<b>C(2,9)Sn-Mag</b>	1	26	11	11	32	5	6	1	7
	2	29	12	10	23	9	5	3	9
	3	25	15	10	19	13	7	4	6
	4	26	20	11	8	20	7	3	5
	5	23	23	10	11	16	7	5	5
	6	22	26	10	7	17	7	5	5

**Tabela D3 – Produtos solúveis identificados na conversão térmica e catalítica da D-frutose em água a 130, 150 e 170 °C, em 4 h de reação (Rendimento (%)).**

Amostra	Temperatura (°C)	Rendimento (%)								C <sub>Frutose</sub> (%)	R <sub>Total</sub> (%)
		G	HMF	GLA	PA	AL	HA	AA	AF		
S/Cat	130	2	4	1,5	7	-	2	-	1	35	17
Na-Mag		11	4	1	3	-	3	1	2	43	25
S(0,6)Sn-Mag		18	3	5,6	16	6	5	6	3	74	63
S(1,2)Sn-Mag		16	3	5	12	3	4	6	4	64	55
S(2,6)Sn-Mag		13	4	3	9	2	4	2	4	52	41
C(0,6)Sn-Mag		19	3	6	14	6	6	6	3	70	62
C(1,5)Sn-Mag		16	4	3	12	2	4	4	4	58	49
C(2,9)Sn-Mag		15	4	3	14	1	4	3	3	56	49
S/Cat	150	0,2	24	1,6	9	-	-	-	2	49	36
Na-Mag		12	8	5	13	-	3	1	3	64	45
S(0,6)Sn-Mag		16	4	7	21	11	7	4	4	85	75
S(1,2)Sn-Mag		12	7	5	11	8	6	3	3	75	55
S(2,6)Sn-Mag		10	7	6	6	12	4	3	3	73	52
C(0,6)Sn-Mag		14	4	6	16	10	6	1	4	86	64
C(1,5)Sn-Mag		14	6	4	10	7	3	3	3	72	49
C(2,9)Sn-Mag		11	9	5	4	8	3	4	2	61	43
S/Cat	170	1	42	2,5	9	3	4	3	2	88	67
Na-Mag		7	24	3	8	5	6	5	2	86	61
S(0,6)Sn-Mag		8	5	6,1	17	11	9	11	4	94	70
S(1,2)Sn-Mag		10	11	5	8	12	8	13	4	92	69
S(2,6)Sn-Mag		7	18	4	10	7	6	12	3	88	67
C(0,6)Sn-Mag		8	7	6	16	10	8	11	4	94	69
C(1,5)Sn-Mag		9	16	5	10	8	7	11	3	91	67
C(2,9)Sn-Mag		9	21	4	18	3	6	9	3	86	74

C<sub>Frutose</sub> = percentual de conversão obtido pela Eq. 4.4, R<sub>Total</sub> = percentual de rendimento total obtido pela Eq. 4.5.

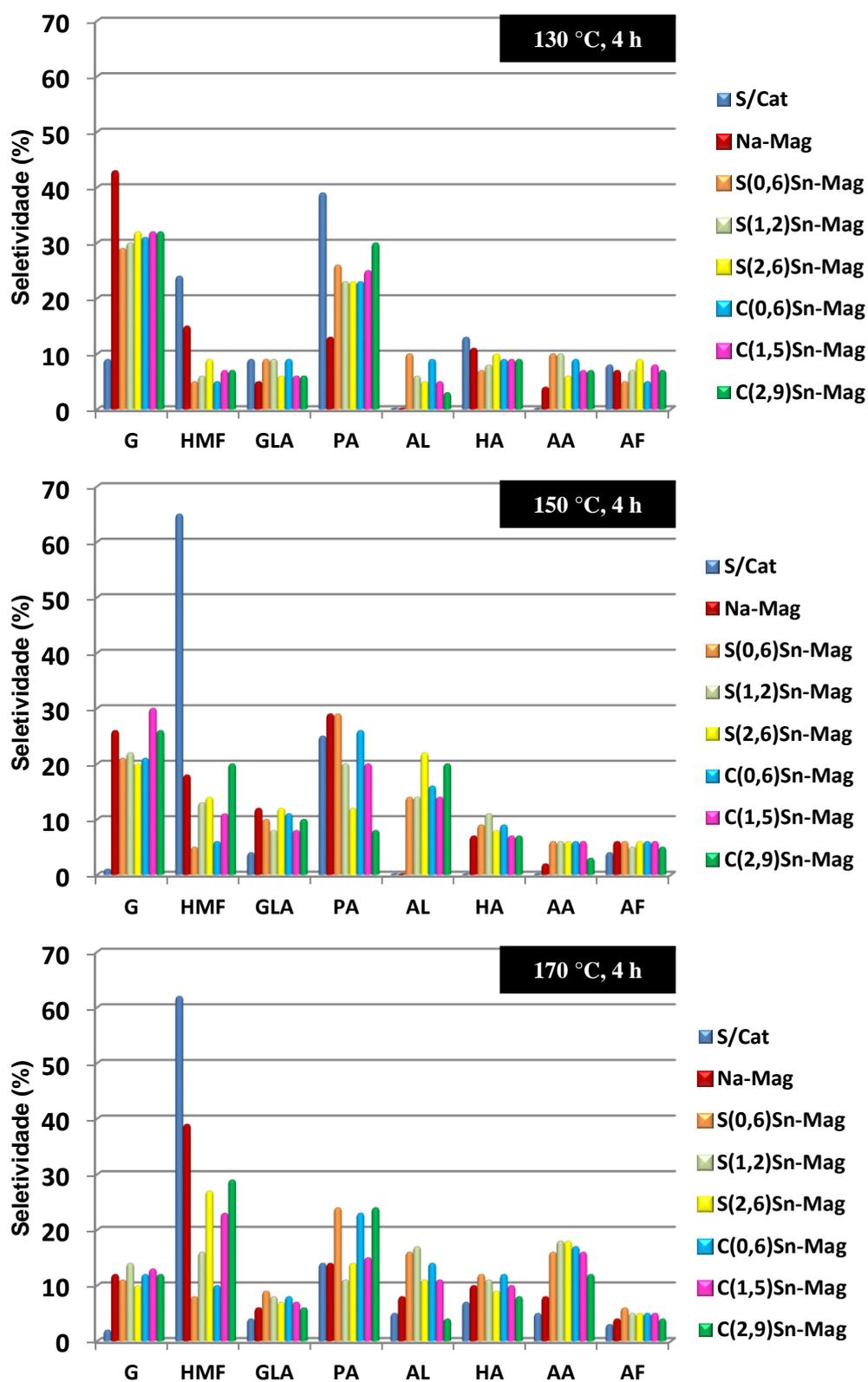


Figura D1 – Gráficos de seletividade em função dos produtos solúveis identificados na conversão da D-frutose em água a 130, 150 e 170 °C, reações S/Cat e catalisada com Na-Mag, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag em diferentes razões Sn/Si.